

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
BIBLIOTECA UNIVERSITÁRIA**

Antonio Cobos

**SISTEMAS COMPLEXOS COM SURFACTANTE ANIÔNICO
EM SOLUÇÕES SALINAS COM ÁGUA (SAIS: CsCl e CaCl₂)**

Florianópolis
2013

Antonio Cobos

**SISTEMAS COMPLEXOS COM SURFACTANTE ANIÔNICO
EM SOLUÇÕES SALINAS COM ÁGUA (SAIS: CsCl e CaCl₂)**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Gerson Renzetti Ouriques.

Florianópolis
2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Cobos, Antonio

Sistemas complexos com surfactante aniônico em soluções
salinas com água (Sais: Cl^- e CaCl_2) [tese] / Antonio
Cobos ; orientador, Gerson Rensetti Oriques -
Florianópolis, SC, 2013.
189 p. ; 21cm

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.
Programa de Pós-Graduação em Física.

Inclui referências

1. Física. 2. Fluidos complexos. 3. Estruturas líquido-
cristalinas. 4. Micelas. 5. Verruculos. I. Oriques, Gerson
Rensetti. II. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.


Sistemas Complexos Ternários com Surfactante Aniônico em Soluções Salinas com Água (Sais: CsCl e CaCl₂)

Antonio Cobos

Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do título de **DOUTOR EM FÍSICA**, na área de concentração **Fluidos Complexos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física.



Prof. Dr. Gerson Renzetti Ouriques
(UFSC - Orientador)



Prof. Dr. Luis Guilherme de Carvalho Rego
(FSC/UFSC - Coordenador do Programa)



Prof. Dr. Gerson Renzetti Ouriques
(UFSC - Presidente)



Prof. Dr. Wagner Figueiredo
(FSC/UFSC)



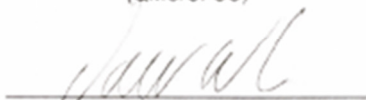
Prof. Dr. Fernando Carlos Messias Freire
(DF/UEM)



Prof. Dr. Edson Minatti
(QMC/UFSC)



Prof. Dr. Antonio José Palanganá
(DF/UEM)



Prof. Dr. Valdir Soldi
(QMC/UFSC)

Dedico este trabalho a Luciara,
Alisson e Vinícius.

AGRADECIMENTOS

Expresso nesta “página da vida” meus agradecimentos, por mais uma etapa concluída:

- Ao Prof. Dr. Gerson Renzetti Ouriques, por seu apoio e trabalho de orientação;
- Aos professores Wagner, Gustavo, Flávio e Piacentini pelo tempo que me permitiram à discussão de assuntos pertinentes ao meu trabalho;
- À minha esposa, companheira, conselheira e colaboradora Luciara;
- A meus filhos que mesmo distantes se mostravam presentes;
- A minha mãe (in memoriam), meu pai e toda a família, pelo incentivo e motivação;
- À Sra. Léa, pelo seu incentivo e pela revisão gramatical deste trabalho.
- Aos Professores (“velhos” amigos) participantes do grupo do café (LAB1), pelos momentos descontraídos que me foram dispensados;
- Aos Técnicos do laboratório (LAB1) Ernani, Fábio e Gustavo pela amizade e apoio;
- Ao Técnico em mecânica, Zampiron, oficina mecânica Depto. de Física, pela colaboração em montagem de equipamento;
- Ao laboratório de Química, em nome de Carmem, técnica de laboratório, por permitir e colaborar nas medidas de viscosidade;
- Aos meus ex-colegas de trabalho e amigos do departamento de Física;
- Aos colegas de trabalho da UTFPR que colaboraram no sentido de possibilitarem meu afastamento para realizar o doutorado;
- Aos colegas do curso de Pós-Graduação em Física;
- À Direção, à Coordenação de Ensino, e à Coordenação de Pós-Graduação da UTFPR, pelo empenho para possibilitar meu afastamento e realizar o doutorado;
- À Coordenação do programa de Pós-Graduação de Física da UFSC, pelo apoio institucional;
- À CAPES/UTFPR, pelo apoio econômico;
- E, por fim, àqueles que de maneira direta ou indireta participaram da construção de meu trabalho de doutoramento.

O crescimento, a paz e a esperança não se impõem. Nascem e crescem por dentro, pelo exercício, pelo querer, pela dedicação.

Lourival Lopes, 1996

RESUMO

Este trabalho de Tese trata de investigações experimentais sobre efeitos da adição de sais eletrolíticos monovalente e divalente fortes, como o cloreto de Césio (CsCl) e o cloreto de cálcio (CaCl₂), nas estruturas, formas e tamanhos dos agregados micelares encontrados nas fases homogêneas líquido-cristalinas da mistura binária do surfactante amônio pentadecafluorooctanoato (APFO) com água (H₂O). Técnicas experimentais combinadas, como microscopia óptica polarizante, viscosimetria, refratometria Abbe, transmitância óptica com luz laser, turbidez, difração por raios-X e o uso de um método de observação direta em sistema especialmente construído para determinação de propriedades ópticas/termodinâmicas, mostram que a adição de CsCl ao sistema binário APFO/H₂O influencia enormemente as fases, extinguindo a fase nemática micelar e produzindo novos tipos de estruturas, tamanho e forma dos agregados micelares em concentrações altas de APFO e CsCl. Em concentrações baixas de APFO e altas de CsCl, novas estruturas são formadas e identificadas como estruturas vesiculares polimórficas, com multicamadas (bicamadas múltiplas) e monocamadas (bicamada única), possuindo tamanhos que atingem até 120 µm de diâmetro e, por isso, denominadas de “vesículas gigantes”. Estes agregados vesiculares (esféricos e cilíndricos) são induzidos espontaneamente na solução simplesmente pelo efeito de CsCl adicionado, isto é, não há a necessidade de técnica especial para induzir sua formação. A formação destas vesículas é surpreendente uma vez que as moléculas do surfactante APFO são aniônicas e possuem cadeia carbônica simples.

Palavras-chave: Surfactante - APFO. Birrefringência óptica. Diagramas de fases. Estrutura. Fases líquido-cristalinas. Micelas. Microscopia óptica. R-X. Transmitância óptica. Vesículas.

ABSTRACT

This thesis deals with experimental investigations on the effects of the addition of the electrolytic salts cesium chloride (CsCl) and calcium chloride (CaCl_2), on structures, shapes and sizes of the micellar aggregates found in homogeneous liquid-crystalline phases of the ammonium pentadecafluorooctanoate and water binary mixtures (APFO/ H_2O). Combined experimental techniques, such as polarizing optical microscopy, viscometry, Abbe refractometry, optical transmittance with laser light, turbidity, x-ray diffraction and the use of a method of direct observation by a system specially built for determination of optical properties / thermodynamics, show that the addition of CsCl to the binary system APFO/ H_2O greatly influences the phases, quenching the micellar nematic phase and producing new types of structures, size and form of the micellar aggregates at high concentrations of APFO and CsCl. At low APFO and high CsCl concentrations, new structures are formed and identified as polymorphic vesicular structures, multilayers (multiple bilayers) and monolayers (single bilayer) having sizes that reach up to $120\text{ }\mu\text{m}$ in diameter and, therefore, nominated the "giant vesicles". These vesicular aggregates (sphericals and cylindricals) are promoted in the solution spontaneously, simply by the effect of the CsCl added, that is, no special technique is needed to promote their formation. Vesicle's formation is surprising once the molecules of the surfactant APFO are anionics and have single carbon tails.

Keywords: APFO - Surfactant. Phase Diagram. Liquid – Crystalline Phases. Vesicles. Structure. Optical Transmittance and Birefringence. R – X. Microscopy.

LISTA DE FIGURAS

Fig. 2. 1 A figura mostra possível configuração das moléculas de um cristal líquido em uma fase qualquer. O eixo tracejado (diretor) mostra a direção de orientação preferencial. Cada molécula individual faz um ângulo θ com relação ao eixo diretor [3].	36
Fig. 2. 2 Tipos de surfactantes. a e b : surfactantes convenconais; c e d: bola-anfifílicos; e e f: gemini.	38
Fig. 2.3 Parâmetros de empacotamento e as formas conexas associadas, esquema modificado [13].	42
Fig. 2.4 Apresentação esquemática das estruturas vesiculares com respeito à forma, tamanho e número de bicamada [30].	45
Fig. 2. 5 - Diagrama de fases parcial do sistema binário APFO/H ₂ O [36].	47
Fig. 2.6 - Mudanças de região nemática com a adição de KCl em função da temperatura e da concentração do surfactante e do sal [15].	48
Fig. 2.7 - (a) - Molécula do PFO —, moléculas de H ₂ O próximas da cabeça apolar do íon; (b) - Molécula do PFO ligada a molécula de amônia NH ₄ ; (c) - Vista superior da molécula do PFO— com as moléculas de H ₂ O contornando os íons [38].	49
Fig. 2 8 - Lei de Bragg.	59
Fig. 2.9 - Figura de difração - reflexões equatoriais e meridionais	60
Fig. 2.10 - Vista superior do arranjo experimental figura de difração	60
Fig. 2.11 - As micelas estão com orientações próximas, na fase nemática, mas não têm um padrão de distribuição. Na fase lamelar, elas estão mais orientadas e têm um padrão de distribuição. Em ambos os casos, as distâncias laterais entre micelas são aproximadamente as mesmas.	62
Fig. 3. 1 – Adaptadores das amostras para medidas em: transmitâncias ópticas, influência do campo magnético, transições de fases, microscopia óptica.	66
Fig. 3.2 - (a) Refratômetro de Abbe conectado ao banho termocontrolador e ao sistema de análise direta, juntamente com o termômetro utilizado; (b) detalhe da escala de leitura do refratômetro; (c) escala do refratômetro utilizada para acertar os contrastes (centrar a cruz) para medir os índices de refração; (d) polarizador usado para determinar o índice de refração perpendicular (é acoplado na ocular do refratômetro) [14].	71
Fig. 3.3 – Sistema desenvolvido para medir transmitâncias ópticas em amostras sob campo magnético	74
Fig. 3.4 – Sistema desenvolvido para medir transmitâncias ópticas.	74
Fig. 3.5 – Esquema por módulos do sistema de transmitância óptica.	75
Fig. 3.6 – Reômetro	76
Fig. 4. 1 - Sequência de fotos mostrando a evolução de uma transição de fases, da fase micelar lamelar (L _D) (canto superior esquerdo “a”) para a fase micelar isotrópica (I) (canto inferior direito “j”), durante aquecimento. As regiões	

intermediárias são regiões bifásicas onde as fases RB e I coexistem simultaneamente. Concentração da amostra: $W_A = 52,0\%$ APFO [14].	80
Fig. 4.2 – Anisotropias ópticas de amostras contendo 30% APFO e diferentes concentrações de CsCl em função da temperatura.	82
Fig. 4.3 - Anisotropias ópticas de amostras contendo 30% APFO e diferentes concentrações de CsCl, em função da temperatura reduzida. RB, fase líquido-cristalina, I, fase isotrópica.	82
Fig. 4.4 – Anisotropias ópticas de amostras 45% APFO e diferentes concentrações de CsCl em função da temperatura.	83
Fig. 4.5 – Anisotropias ópticas de amostras 45% APFO e diferentes concentrações de CsCl, em função da temperatura reduzida. RB, fase líquido-cristalina, I, fase isotrópica.	83
Fig. 4. 6– Anisotropia óptica de amostra 30% APFO e 1,5% CaCl_2 , em função da temperatura.	84
Fig. 4. 7– Anisotropias ópticas das amostras com 45% APFO e diferentes concentrações de CaCl_2 em função da temperatura	85
Fig. 4.8 – Índice de refração de amostras com concentrações 1,0%, 5,0%, 10%, 20% e 30% APFO e 0,5% CaCl_2 em função da temperatura (linhas tracejadas indicam as temperaturas das transições de fases)	86
Fig. 4.9 – Índice de refração de amostras com 0,1% CaCl_2 em função da concentração 1%, 5%, 10%, 20% e 30% APFO, para duas temperaturas: 10 °C e 25 °C.	86
Fig. 4.10 – Índice de refração de amostras com 0,5% CaCl_2 em função da concentração 1%, 5%, 10%, 20% e 30% APFO para duas temperaturas: 10 °C e 25 °C.	87
Fig. 4.11 – Índice de refração em função da temperatura de uma amostra com 45% APFO e 0,1% CsCl. I, fase isotrópica, RB, fase líquido-cristalina e K, fase sólida (cristalina).	88
Fig. 4.12 – Índice de refração em função da temperatura de uma amostra com 45% APFO e 0,1% CaCl_2 . I, fase isotrópica, RB, fase líquido-cristalina e K, fase sólido (cristalina).	88
Fig. 4.13 – Curva linearizada de $\langle n^2 \rangle$ (índice de refração) em função da temperatura de uma amostra com 45% APFO e 0,1% CsCl.	90
Fig. 4.14 – Curva linearizada de $\langle n^2 \rangle$ (índice de refração) em função da temperatura de uma amostra com 45% APFO e 0,1% CaCl_2 .	90
Fig. 4.15 – Dependência do parâmetro de ordem orientacional com a temperatura para amostra com 45% APFO e 0,1% CsCl	91
Fig. 4.16 – Dependência de parâmetro de ordem orientacional com T/T_{IN} de amostra com 45% APFO e 0,1% CsCl.	91
Fig. 4.17 – Dependência de parâmetro de ordem orientacional com a temperatura de amostra com 45% APFO e 0,1% CaCl_2	92
Fig. 4.18 – Dependência de parâmetro de ordem orientacional com T/T_{IN} de amostra com 45% APFO e 0,1% CaCl_2 .	92
Fig. 4.19 – Dependência de parâmetro de ordem orientacional com a temperatura de amostra com 45% APFO e 3 % CsCl.	93

Fig. 4.20 – Dependência de parâmetro de ordem orientacional com T/T_{IN} de amostra com 45% APFO e 3 % CsCl.	93
Fig. 4.21 – Índice de refração em função da temperatura de uma amostra com 45% APFO e 1,0% CsCl e suas respectivas transições de fase.	95
Fig. 4.22 – Índice de refração em função da temperatura de uma amostra com 45% APFO e 1,0% $CaCl_2$ e respectivas transições de fase.....	95
Fig. 4. 23 Índice de refração em função da temperatura de uma amostra com 30% APFO, 69,9% H_2O e 0,1% $CaCl_2$	97
Fig. 4.24 – Índice de refração em função da temperatura de uma amostra com 30% APFO, 69,5% H_2O e 0,5% $CaCl_2$	98
Fig. 4.25 – Índice de refração em função da temperatura de uma amostra com 30% APFO, 69,0% H_2O e 1,0% $CaCl_2$	98
Fig. 4.26 – Índice de refração em função da temperatura de uma amostra com 30% APFO, 68,5% H_2O e 1,5% $CaCl_2$	99
Fig. 4.27 – Índice de refração em função da temperatura de uma amostra com 30% APFO, 69,9% H_2O , 0,1% CsCl.	100
Fig. 4.28 – Índice de refração em função da temperatura de uma amostra com 1,0% APFO, 98,9% H_2O , 0,1% $CaCl_2$	101
Fig. 4.29 – Índice de refração em função da temperatura de uma amostra com 60,0% APFO, 39,0% H_2O , 1,0% $CaCl_2$	103
Fig. 4.30 – Índice de refração em função da temperatura de uma amostra com 60,0% APFO, 39,9% H_2O , 0,1% $CaCl_2$	103
Fig. 4.31 – Anisotropias ópticas de amostras com concentração 45% APFO, 0,1%, 0,5%, 1,0%, 1,5% $CaCl_2$, em função da temperatura.	104
Fig. 4.32 – Anisotropias ópticas de amostras com concentração 60% APFO e 0,1%, 0,5% , 1,0% $CaCl_2$, em função da temperatura.	105
Fig. 4.33 – Transmitância óptica em função da temperatura. Amostra com concentração 30 % APFO, 0,1 % CsCl, 69,9 % H_2O	107
Fig. 4.34 – Índice de refração em função da temperatura. Amostra com 30 % APFO, 69,9 % H_2O , 0,1 % CsCl.....	107
Fig. 4.35 – Transmitância óptica em função da temperatura. Amostra com concentração 30 % APFO, 0,1 % $CaCl_2$, 69,9 % H_2O	108
Fig. 4.36 – Transmitância óptica em função da temperatura. Amostra com concentração 30 % APFO, 0,5 % $CaCl_2$ e 69,5 % H_2O	108
Fig. 4.37 – Transmitância óptica em função da temperatura. Amostra com concentração 45 % APFO, 0,1 % $CaCl_2$ e 54,9 % H_2O	110
Fig. 4.38 – Transmitância óptica em função da temperatura. Amostra com concentração 45 % APFO, 0,5 % $CaCl_2$ e 54,5 % H_2O	110
Fig. 4.39 – Transmitância óptica em função da temperatura. Amostra com concentração 45 % APFO, 1,0 % $CaCl_2$ e 54 % H_2O	111
Fig. 4.40 – Transmitância óptica em função da temperatura. Amostra com concentração 45 % APFO, 1,0 % $CaCl_2$, 54 % H_2O . As medidas foram tomadas a cada 0,5s.....	111

Fig. 4.41 – Transmitância óptica em função da temperatura. Amostra com concentração 45 % APFO, 1,0 % CaCl_2 , 54 % H_2O . As medidas foram tomadas a cada 2 min.....	112
Fig. 4.42 – Transmitância óptica em função da temperatura. Amostra com concentração 45 % APFO, 1,0 % CaCl_2 , 54 % H_2O . As medidas foram tomadas a cada 5 min.....	112
Fig. 4.43 – Transmitância óptica em função da Temperatura. Amostra com concentração 6% APFO 2,0 % CsCl , 92 % H_2O	114
Fig. 4.44 – Transmitância óptica em função da temperatura. Amostra com concentração 6% APFO, 3,0% CsCl , 91% H_2O	115
Fig. 4.45 – Transmitância óptica em função da temperatura. Amostra com concentração 6% APFO, 4,0% CsCl , 90% H_2O	116
Fig. 4.46 – Transmitância óptica em função da temperatura. Amostra com concentração 6% APFO 5,0% CsCl e 89% H_2O	117
Fig. 4.47 – Transmitância óptica - Amostras 6% APFO em função da concentração de sal, por peso total da mistura.....	118
Fig. 4.48 – Turbidez em função da temperatura (decrecente). Amostra 6% APFO, 4% CsCl , 90% H_2O	120
Fig. 4.49 – Curva linearizada da turbidez em função do logaritmo natural da razão entre a luz incidente e a transmitida. Amostra 6% APFO, 4% CsCl , 90% H_2O	123
Fig. 4.50 – Turbidez em função da temperatura. Amostra 6% APFO, 3% CsCl , 91% H_2O	124
Fig. 4.51 – Turbidez em função da temperatura. Amostra 6% APFO, 5% CsCl , 89% H_2O	124
Fig. 4.52 – Curva linearizada da turbidez em função do logaritmo natural da razão entre a luz incidente e a transmitida. Amostra 6% APFO, 3% CsCl , 91% H_2O	126
Fig. 4.53 – Curva linearizada da turbidez em função do logaritmo natural da razão entre a luz incidente e a transmitida. Amostra 6% APFO, 5% CsCl , 89% H_2O	126
Fig. 4.54 – Anisotropia obtida dos dados de turbidez em função da temperatura. Amostra 6% APFO, 4% CsCl , 90% H_2O	128
Fig. 4.55 – Espalhamento ou atenuação da luz pela turbidez. Amostra 6% APFO, 4% CsCl , 90% H_2O	131
Fig. 4.56 – Viscosidade em função do torque aplicado pelo sistema. Amostra 6% APFO, 2% CsCl e 92% H_2O , em $T = 5^\circ\text{C}$	133
Fig. 4.57 – Viscosidade em função do tempo. Amostra 6% APFO, 2% CsCl e 92% H_2O , em $T = 5^\circ\text{C}$	133
Fig. 4.58 – Viscosidade em função do torque aplicado pelo sistema. – Amostra 6% APFO, 2% CsCl e 92% H_2O , em $T = 7,5^\circ\text{C}$	134
Fig. 4.59 – Viscosidade em função do tempo. Amostra 6% APFO, 2% CsCl e 92% H_2O , em $T = 7,5^\circ\text{C}$	134
Fig. 4.60 – Viscosidade em função do torque aplicado pelo sistema. Amostra 6% APFO, 2% CsCl e 92% H_2O , em $T = 19^\circ\text{C}$	135

Fig. 4.61 – Viscosidade em função do tempo. Amostra 6% APFO, 2% CsCl e 92% H ₂ O, em T=19 °C	135
Fig. 4.62 – Configuração básica do aparato para medidas da influência do campo magnético quando orientado paralelamente ao feixe de luz laser.....	139
Fig. 4.63 – Configuração básica do aparato para medir a influência do campo magnético quando orientado perpendicularmente ao feixe de luz laser	139
Fig. 4.64 – Medidas de transmitâncias ópticas médias em função da temperatura. Amostra com concentração 45% APFO, 0,5% CsCl e 45,5% H ₂ O. ★ - medidas sem campo aplicado; ● - medidas com campo paralelo; ◆ - medidas com campo perpendicular.....	141
Fig. 4.65 – Medidas de transmitâncias ópticas médias em função da temperatura de uma amostra com concentrações 45% APFO, 0,5% CsCl e 45,5% H ₂ O. Efeito de campo magnético de 0,132 T e, sem campo magnético. ★ - medidas sem campo aplicado; ● - medidas com campo paralelo; ◆ - medidas com campo perpendicular.....	142
Fig. 4.66 - Varredura a T cte 13,8 °C após repouso da amostra por 12 horas - Aplicado CM (-0.380T) por 30 min. contínuos no início da varredura.	144
Fig. 4.67 - Varredura a T cte 13,8 °C após repouso da amostra por 12 horas. Aplicado CM 0.380T por 30 min. contínuos no início da varredura	145
Fig. 4. 68 - Varredura T cte 13,8 °C após 12 horas (repouso da amostra), SCM (sem campo aplicado).	146
Fig. 4. 69 - a) padrão da difração da fase isotrópica micelar. Amostra com 45% APFO, sem sal adicionado na temperatura T = 35 °C. b) Intensidade relativa de difração de raios-x em função da distância pico a pico, paralelo ao eixo x. c) Intensidade relativa de difração de raios-x em função da distância pico a pico, perpendicular ao eixo x.....	148
Fig. 4.70 - a) padrão da difração da fase isotrópica micelar. Amostra com 45% APFO, com sal adicionado na temperatura T = 35 oC. b) Intensidade relativa de difração de raios-x em função da distância pico a pico, paralelo ao eixo x. c) Intensidade relativa de difração de raios-x em função da distância pico a pico, perpendicular ao eixo x.....	149
Fig. 4.71 - a) padrão da difração da fase nemática micelar. Amostra com 45% APFO, sem sal adicionado na temperatura T = 25 °C. b) Intensidade relativa de difração de raios-x em função da distância pico a pico, paralelo ao eixo x. c) Intensidade relativa de difração de raios-x em função da distância pico a pico, perpendicular ao eixo x.....	150
Fig. 4.72 - a) padrão da difração da fase lamelar. Amostra com 45% APFO, com 2,5% de sal adicionado na temperatura T = 14 °C. b) Intensidade relativa de difração de raios-x em função da distância pico a pico, paralelo ao eixo x. c) Intensidade relativa de difração de raios-x em função da distância pico a pico, perpendicular ao eixo x.....	151
Fig. 4.73 - a) padrão da difração da fase lamelar. Amostra com 45% APFO, com 2,5% de sal adicionado. b) Intensidade relativa de difração de raios-x em função	

da distância pico a pico, paralelo ao eixo x. c) Intensidade relativa de difração de raios-x em função da distância pico a pico, perpendicular ao eixo x.	152
Fig. 4.74 - a) padrão da difração da transição de fase isotrópica/lamelar. Amostra com 45% APFO, com 2,5% de sal adicionado na temperatura $T = 25^{\circ}\text{C}$. b) Intensidade relativa de difração de raios-x em função da distância pico a pico, paralelo ao eixo x. c) Intensidade relativa de difração de raios-x em função da distância pico a pico, perpendicular ao eixo x.	153
Fig. 4.75 - a) padrão da difração da fase lamelar. Amostra com 45% APFO e 2,5% CsCl na temperatura $T = 25^{\circ}\text{C}$ (logo abaixo da temperatura de transição) . b) Intensidade de difração de raios-x relativa, medida paralela ao eixo x. c) Intensidade de difração de raios-x relativa, medida perpendicular ao eixo x (direção y). Verifica-se neste caso a ausência de bandas laterais.....	154
Fig. 4.76 – Esboço dos parâmetros micelares $d_{//}$, d_{\perp} , d_L e d_w	156
Fig. 4.77 - Forma da micela tipo disco com relação à orientação da amostra..	158
Fig. 4.78 – Imagens a), b), c) e d), obtidas com microscopia polarizante de amostras com 6% APFO, 4% CsCl e 90% H_2O , mostram estruturas esferoidais (doplets) de vários tamanhos. $T \approx 19^{\circ}\text{C}$	165
Fig. 4.79 – Imagens a), b), c), d), e), e f), obtidas com microscopia polarizante de amostra com 6% APFO, 5% CsCl e 91% H_2O , mostram texturas esferoidais e cilíndricas. $T \approx 26^{\circ}\text{C}$	166
Fig. 4.80 – Imagens a), b), c) e d), obtidas com microscopia polarizante de amostra com 6% APFO, 4% CsCl e 90% H_2O , mostrando estruturas esferoidais (doplets). $T \approx 19^{\circ}\text{C}$	168
Fig. 4.81 – Imagens a), b), c) e d) obtidas com microscopia polarizante de amostra com 6% APFO, 5% CsCl e 91% H_2O , mostrando estruturas com padrões diferenciados. $T \approx 26^{\circ}\text{C}$	169
Fig. 4.82 - Esferulitos no APFO/ D_2O / NH_4Cl sistema ternário na concentração de APFO 5wt% e solução salina 1 Molal. Sentido de polarização paralela aos bordos da fotografia. Ampliação: 120X [13].....	170
Fig. 4.83 - Histograma de imagem microscópica com um universo de 66 vesículas nitidamente visualizadas e identificadas.	171
Fig. 4.84 – Imagem utilizada (vários filmes) para as medidas de diâmetro das vesículas e construção do histograma frequência por diâmetro. As vesículas representadas com as medidas é parcial. O objetivo disto foi evidenciar como foram feitas as medidas das vesículas.....	172
Fig. 4.85 – O esboço da figura mostra em corte uma vesícula esférica, seu raio interno e externo, o monômero com cabeça, suas dimensões e como se distribui sobre a bicamada da vesícula.....	173
Fig. 4.86 – Número de moléculas em função do diâmetro das vesículas.....	174
Fig. 4.87 - Amostra 35 (6% APFO, 4% CsCl, H_2O) o primeiro tubo mostra a separação de fases quando resfriada. O segundo é um tubo com água, acoplado ao sistema de refrigeração, com o sensor de temperatura como referência.	177
Fig. 4.88 – Amostras iridescentes após agitação suave.	178
Fig. 4.89 – a) Fusão de vesículas esféricas b) Fusão de vesículas cilíndricas	178

4.90 - Diagrama de fases triangular nas coordenadas APFO, CsCl e H ₂ O e temperatura T = 30 °C. I - fase micelar isotrópica; N _D - fase micelar nemática(região hachurada); L _D - fase micelar lamelar; K- fase cristalina; v- região vesicular. I+N _D , I+L _D , I+K- regiões de coexistência de fases; P _{T1} - ponto triplo (I+N _D +L _D); P _{T2} - ponto triplo (I+K+L _D).....	179
Fig. 4.91 - Diagrama de fases parcial ampliado mostrando detalhes das regiões de fases do diagrama da Figura 4.91, na temperatura T = 10 °C. Os contornos de fronteira das regiões são aproximadas.	180
Fig. 4.92 - Diagrama de fases parcial ampliado mostrando detalhes das regiões de fases do diagrama da Fig. 4.91 na temperatura de T = 20 °C. Os contornos de fronteira das regiões são aproximadas.	180

LISTA DE TABELAS

Tab. 2. 1 Tabela dos parâmetros geométricos da molécula, do íon e da cadeia fluorocarbônica do surfactante (APFO).....	50
Tab.4.1 Amostras preparadas, com as respectivas composições.....	79
Tab. 4.2 – Resultados dos cálculos para ($n_{//}^2 - n_{\perp}^2$), Δn^2 e k.	89
Tab. 4.3 - Dados utilizados em cálculos de transmitância óptica e turbidez....	122
Tab.4. 4 – Cálculos realizados a partir das figuras de difração de raios X das amostras 2 e 45.	161
Tab.4. 5 – Dados calculados a partir das medidas de diâmetro vesicular.	175

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APFO: amônio pentadecafluorooctanoato
 a_0 : área mínima da cabeça polar (do surfactante)
cmc: concentração micelar crítica
tmc: temperatura micelar crítica
N: fase nemática micelar
N_D: fase nemática micelar tipo disco
I: fase isotrópica micelar
T_{P(I, N, L)}: temperatura de ponto triplo: isotrópico, nemático, lamelar
T_{P(I, N, K)}: temperatura de ponto triplo: isotrópico, nemático, k(cristal)
T*_{P(N, L, K)}: temperatura de ponto crítico: nemático, lamelar, k(cristal)
T_{CP}: temperatura de ponto tri-crítico
T_{NI}: temperatura de transição nemático-isotrópico
T_{BI}: temperatura de transição birrefringente-isotrópico (vesículas)
N: índice de refração (genérico)
 Δn : anisotropia óptica ou birrefringência óptica ($\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$)
 n_e : índice de refração extraordinário
 n_o : índice de refração ordinário
 n_{\parallel} : índice de refração paralelo
 n_{\perp} : índice de refração perpendicular
 d_o : diâmetro do anel difuso
 $d_{//}$: distância equatorial
 d_{\perp} : distância meridional
 d_L : espessura da bicamada
 d_w : **espessura da** camada de água
 n_{iso} : índice de refração na fase isotrópica
L: fase lamelar micelar
L_D: fase lamelar micelar do tipo disco
LC: líquido-cristalina
S: parâmetro de ordem orientacional
K: constante adimensional que relaciona ($S = K(n_{\parallel}^2 - n_{\perp}^2)$)
CLT: Cristal líquido termotrópico
CLL: Cristal líquido Liotrópico
FCL: Fase cristal líquido
RCL: região líquido-cristalina
CM: campo magnético
SCM: sem campo magnético
N + I: região de duas fases, nemática e isotrópica
 \vec{E} : campo elétrico

d: espessura da amostra

λ : comprimento de onda

δ : retardo, deslocamento máximo de fase entre diferentes polarizações

α : ângulo de extinção

I_T : intensidade de luz transmitida

I_0 : intensidade de luz inicial (medida com os polarizadores paralelos)

I_r : transmitância óptica (Intensidade relativa de luz transmitida, I_T/I_0)

T: temperatura

TK: Temperatura de Krafft

TPFE: cadeia de teflon

D: diâmetro vesicular

R_c : raio vesicular crítico

RB : Região birrefringente

l: comprimento da cadeia fluorocarbônica

W_A : concentração em massa de APFO

W_{APFO} : concentração em massa de APFO

W_{Sal} : concentração em massa de sal

W_{CsCl} : concentração em massa de cloreto de cézio

V_o : volume micelar na fase isotrópica

σ : coeficiente de espalhamento

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	31
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	36
2.1 CRISTAIS LÍQUIDOS	36
2.2 CRISTAIS LÍQUIDOS	38
2.3 AGREGAÇÃO DOS SURFACTANTES EM MEIO AQUOSO	38
2.3.1 Concentração micelar crítica (cmc).....	39
2.3.2 Tipos de agregados.....	39
2.3.3 Vesículas	42
2.3.4 Fusão de vesículas	45
2.4 O SURFACTANTE APFO.....	46
2.5 AS FASES MICELARES NOS SISTEMAS BINÁRIOS E TERNÁRIOS ..	51
2.6.1 Teoria de Maier-Saupe	53
2.6.2 Anisotropia e birrefringência.....	54
2.6.3 Cálculo do parâmetro de ordem micelar	54
2.7 TURBIDEZ	55
2.8 TRANSMITÂNCIA ÓPTICA	56
2.9 INFLUÊNCIA DE CAMPOS ELÉTRICO E MAGNÉTICO.....	57
2.10.1 Difração de raios – X	58
2.11 VISCOSIDADE.....	62
2.11.1 Viscosidade Newtoniana.....	62
2.11.2 Viscosidade não Newtoniana.....	63
3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	64
3.1 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA O ESTUDO DAS AMOSTRAS	65
3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	66
3.3 SISTEMA DE CONTROLE E MEDIDAS DE TEMPERATURA	68
3.4 SISTEMA DE CIRCULAÇÃO DE ÁGUA NA REFRIGERAÇÃO E AQUECIMENTO DAS AMOSTRAS EM CAPILARES RETANGULARES...	69
3.5 REFRAÔMETRO DE ABBE	69
3.6 MICROSCOPIA ÓPTICA.....	72
3.6.1 Microscopia de luz polarizada	72
3.7 SISTEMA ELETROMAGNÉTICO	73
3.8 SISTEMAS PARA MEDIDAS COM TRANSMITÂNCIA ÓPTICA	73

3.9 VISCOSIDADE	75
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	77
4.1 ANÁLISES: OBSERVAÇÕES DIRETAS DAS AMOSTRAS, ÍNDICES DE REFRAÇÃO, ANISOTROPIAS ÓPTICAS, PARÂMETROS DE ORDEM E TRANSMITÂNCIAS ÓPTICAS.....	79
4.1.1 Observações diretas de amostras em tubos de testes	79
4.1.2 Índices de refração, anisotropias ópticas e parâmetros de ordem.....	81
4.2 TRANSMITÂNCIA ÓPTICA.....	105
4.3 TURBIDEZ	118
4.4 VISCOSIDADE	132
4.5 EFEITOS DA APLICAÇÃO DE CAMPO MAGNÉTICO NAS MEDIDAS DE TRANSMITÂNCIA ÓPTICA COM LUZ LASER	136
4.5.1 Influência do campo magnético em amostras com alta concentração de surfactante e baixa concentração de sal.....	140
4.5.2 Influência do campo magnético em amostras com baixa concentração de surfactante e alta concentração de sal.....	143
4.6 DIFRAÇÃO POR RAIOS-X EM AMOSTRAS COM ALTA CONCENTRAÇÃO DE APFO.....	147
4.6.1 Padrões de difração das fases isotrópica, nemática e lamelar.....	147
4.6.2 Determinação dos volumes, número de agregação, diâmetro e fator de estrutura micelar e fração de água entre bicamadas, com dados obtidos das figuras de difração por raios-X	154
4.7 FORMAÇÃO DE VESÍCULAS EM BAIXAS CONCENTRAÇÕES DE APFO E ALTAS DE CsCl	162
4.7.1 Microscopia óptica polarizante.....	162
4.7.2 Distribuição vesicular.....	171
4.7.3 Cálculo dos aglomerados.....	172
4.7.4 Considerações gerais sobre a influência do sal CsCl na formação de novas estruturas.....	176
4.8 DIAGRAMAS DE FASES.....	179
5 CONCLUSÕES.....	181
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	184

1 INTRODUÇÃO

Aceita-se, como marco inicial do estudo dos cristais líquidos, o trabalho de Friedrich Reinitzer [1]. Em torno de 1888, esse botânico da Universidade de Praga estudava as propriedades físico-químicas de derivados do colesterol. Já havia registros, então, sobre as cores brilhantes exibidas por muitos desses derivados, quando levados acima da temperatura de solidificação. Reinitzer confirmou a ocorrência desse fenômeno no benzoato de colesterila e no acetato de colesterila e, além disso, percebeu e registrou a existência de um processo peculiar, na fusão do benzoato de colesterila. Esse composto tinha dois pontos de fusão. A 145,5 °C, ele formava um líquido turvo, que permanecia com esse aspecto até 178,5 °C e então, repentinamente, tornava-se claro. Reinitzer parece ter sido o primeiro pesquisador a perceber que podia estar diante de um fenômeno, no mínimo, digno de investigação mais profunda.

Reinitzer enviou seus registros e observações ao conhecido cristalógrafo Otto Lehmann. Este, tendo à sua disposição um microscópio com luz polarizada e possibilidade de controlar a temperatura das amostras em observação, pôde ver o aparecimento de cristalitos no líquido turvo formado pelos derivados de colesterol, e relatou isso a Reinitzer, que então publicou os resultados desse trabalho.

No entanto, Lehmann era físico, tinha uma boa formação em microscopia experimental e dominava técnicas experimentais avançadas para a época. Reconheceu, no comportamento dos derivados estudados, um novo fenômeno e, tendo a infraestrutura necessária, lançou o primeiro programa de investigação desses derivados, que ele passou a chamar de ‘cristais fluidos’. A denominação refletia o fato de que Lehmann, ao observar o líquido turvo, havia detectado agregados radiais, que lembravam o aspecto de um sólido. Também percebeu que esse líquido apresentava birrefringência, uma característica do estado sólido.

Lehmann e outros pesquisadores estavam convencidos de que os materiais estudados combinavam as propriedades de sólidos e de líquidos, e de que esses materiais representavam um novo estado da matéria [2]. Mas havia outras hipóteses. Gustav Tammann acreditava que esses materiais pudessem ser misturas, e que isso explicaria os múltiplos pontos de fusão e o aspecto turvo. Georg Quincke e Wulff acreditavam que fossem colóides, cujo componente sólido seria

responsável pela birrefringência. Tammann e Walther Nernst apresentaram ainda a hipótese de que os materiais fossem emulsões coloidais (gotas de um líquido suspensas em um outro líquido). Essas hipóteses foram afastadas, quando experimentos realizados por Lehmann, Schenck e outros demonstraram que as características dos ‘cristais líquidos’ persistiam, mesmo no limite da pureza química.

Essa e muitas outras discussões ocorriam, por volta de 1900, como parte do esforço para elucidar a natureza microscópica dos cristais líquidos. Tornava-se claro, então, que os chamados cristais líquidos não eram uma peculiaridade de comportamento, mas sim uma classe de substâncias. Em 1905, Vorländer e os estudantes que trabalhavam sob sua orientação registraram que a maioria dos ‘cristais líquidos’ são formados por moléculas na forma de bastão. Descobriram, também, que os sabões eram cristais líquidos.

Um pouco mais tarde, entre 1907 e 1909, Emil Bose desenvolveu a primeira tentativa concreta na explicação teórica dos cristais líquidos, com base na teoria de fluidos de Van der Waals e na teoria do ferromagnetismo de Curie-Weiss. Foi Emil Bose quem observou que os ‘cristais líquidos’ seriam mais apropriadamente denominados ‘líquidos anisotrópicos’, pois não havia uma estrutura cristalina real.

Por essa época, inúmeros elementos importantes no estudo dos cristais líquidos emergiam, no contexto dos programas de pesquisa: o conceito de diretor, o conhecimento da existência de mais de uma fase líquido-cristalina, a importância das propriedades ópticas e magnéticas dessas substâncias, entre outras [1].

O artigo ‘Les États Mesomorphes de la Matière’, publicado em 1922 no periódico *Annales de Physique*, pelo físico George Friedel, é considerado o marco da aceitação definitiva da fase líquido-cristalina como um estado distinto da matéria.

Entre 1925 e 1959, o estudo dos cristais líquidos se estabeleceu como uma área do trabalho de pesquisa acadêmico. Relativamente poucos, mas muito ativos, pesquisadores ampliaram o número conhecido de compostos que exibem fase líquido-cristalina, aprofundaram o conhecimento das propriedades dessa fase, bem como desenvolveram modelos teóricos e novas técnicas experimentais.

No que diz respeito ao estudo teórico, houve uma rediscussão da teoria de Emil Bose, a partir da qual Zocher e Oseen propuseram teorias alternativas, que representam o início da teoria dos cristais líquidos contínuos [2].

Em 1958, a Faraday Society of London realizou uma conferência sobre cristais líquidos, enquanto os laboratórios da Westinghouse iniciavam um programa de pesquisa em cristais líquidos.

A partir daí, houve um progresso imediato no entendimento do comportamento dos cristais líquidos. Em 1960, os cientistas Wilhelm Maier e Alfred Saupe formularam sua teoria microscópica para os cristais líquidos, que é uma teoria de campo médio, na qual a principal interação considerada é a força de interação molecular ou “potencial de pares”. Essa teoria é, ainda hoje, o ponto de partida de boa parte de trabalhos teóricos realizados em cristais líquidos.

Em 1968, foi criado o primeiro *display* de cristal líquido e, logo após, sintetizada a primeira substância a apresentar-se como cristal líquido à temperatura ambiente.

A combinação desse progresso em ciência básica e novas ideias e possibilidades tecnológicas impulsionou o enorme crescimento que o estudo e a aplicação dos cristais líquidos experimentaram nos últimos 40 anos, que por sua vez foi, e continua sendo, um elemento chave da revolução tecnológica do final do Século 20 e início do Século 21 [3].

Neste trabalho, investigamos o comportamento de fases, a estrutura estática e a dinâmica morfológica de compostos líquido-cristalinos situados dentro da classe específica dos cristais líquidos liotrópicos.

Cristais líquidos liotrópicos são formados por substâncias que só apresentam fase líquido-cristalina quando misturadas a outro material [3]. Além disso, o principal fator a determinar o aparecimento das diversas fases, no composto, é a concentração relativa de seus componentes, embora a temperatura ainda seja um fator importante.

Quanto à estrutura química, os liotrópicos são misturas de moléculas anfífilas com um solvente. Essa estrutura determina a capacidade de auto-organização nos solventes e origina uma grande variedade de estruturas morfológicamente diferentes [1, 4].

A estrutura estática e a dinâmica morfológica desses sistemas não são apenas de interesse fundamental, mas desempenham um papel importante em muitas aplicações tecnológicas. Vários produtos dependem de suas propriedades químicas coloidais, microencapsulamento e de propriedades superficiais. Esses produtos abrangem várias formas de drogas farmacêuticas, formulações cosméticas e compostos para a indústria de alimentos [5, 6, 7].

Transformações morfológicas em sistemas líquido-cristalinos podem ser desencadeadas por uma grande variedade de parâmetros, por

exemplo, pela mistura de processos de diluição, mudanças na composição da solução, ou reação química, e por mudanças na temperatura ou pressão [7, 8, 9]. As transformações morfológicas também podem ser induzidas pela aplicação de campos externos, tais como cisalhamento, campos elétricos ou magnéticos. A fim de obter uma compreensão completa de qualquer morfologia da estrutura inicial, ou do aparecimento de uma recém-formada, técnicas experimentais adequadas tornam-se necessárias para fornecer informações estruturais suficientemente detalhadas.

A importância de se continuar buscando técnicas e melhor compreender os sistemas liotrópicos pode ser verificada, por exemplo, na abrangência dos estudos em lipossomas.

Lipossomas podem ser definidos como vesículas formadas por fosfolipídeos. Atualmente, eles constituem modelos que servem de ferramentas em vários campos científicos, como matemática e física (topologia de superfícies bidimensionais flutuando em um continuum tridimensional), biofísica (propriedades da célula em membranas e canais), biologia (biomembrana e partes internas de células, excreção, função das células, tráfico e sinalização, entrega do gene e função), bioquímica (funções de membrana protéicas), química (catálise, conversão de energia, fotossíntese), e na química coloidal (estabilidade, termodinâmica) [5, 9, 10].

As vesículas constituem um modelo não só no estudo dos lipossomas, mas também na pesquisa sobre enzimas e biomembranas, dentre outros [11, 12]. Neste panorama, nosso trabalho consiste na investigação de compostos de amônio pentadecafluorooctanoato. O estudo abrange a determinação das condições para formação de micelas e vesículas (fases líquido-cristalinas), caracterização dos compostos, quando se encontram nessas fases, bem como determinação e caracterização dos processos de transição entre fases.

No presente trabalho, estudamos a formação de agregados (no sistema binário APFO/H₂O e nos sistemas ternários APFO/H₂O/CsCl e APFO/H₂O/CaCl₂). As investigações com CaCl₂ ficaram limitadas à técnica de refratometria aplicada a poucas amostras, devido à inadequação da temperatura de solubilidade, em relação aos propósitos deste trabalho. As pesquisas com o cloreto de cálcio foram limitadas às técnicas de refratometria e medidas de índices de refração objetivando o mapeamento do diagrama de fases parcial com este sal.

Podemos descrever esses sistemas, de forma generalizada, como compostos de moléculas anfifílicas (APFO) e solvente (H₂O), aos quais,

no caso dos sistemas ternários, foram acrescentados sais CsCl e CaCl₂. Os três sistemas são estudados individualmente e comparativamente, entre si, como será descrito em detalhes, no contexto deste trabalho.

Nossos procedimentos experimentais têm base nos procedimentos de Ouriques [13], Lima e Ouriques [14], Higino e Ouriques [15, 17], Isoppo e Ouriques [16]. Esses autores estudaram, respectivamente:

sistemas binário APFO/D₂O e ternário APFO/D₂O/NH₄Cl

sistemas binário APFO/H₂O e ternário APFO/H₂O/NH₄Cl

sistemas binário APFO/H₂O e ternários APFO/H₂O/NH₄Cl e APFO/H₂O/KCl

sistemas binário APFO/D₂O e ternário APFO/D₂O/CsCl

As estruturas estudadas neste trabalho incluem micelas, bicamadas e alguns tipos de vesículas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 CRISTAIS LÍQUIDOS

O cristal líquido é um estado da matéria em que as características da substância são muito parecidas com as de um líquido, exceto pelo fato de que essa substância, ao sofrer uma transição de fase, da fase sólida para uma fase líquido-cristalina, mantém alguma ordem na orientação das moléculas. Ou seja, há uma direção preferencial de ordenamento das moléculas. Essa direção é representada por um vetor unitário, denominado diretor, Figura 2.1.



Fig. 2. 1 A figura mostra possível configuração das moléculas de um cristal líquido em uma fase qualquer. O eixo tracejado (diretor) mostra a direção de orientação preferencial. Cada molécula individual faz um ângulo θ com relação ao eixo diretor [3].

Os cristais líquidos apresentam anisotropias em suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas, semelhantes às de um sólido cristalino anisotrópico, e propriedades mecânicas semelhantes aos líquidos, o que caracteriza sua fluidez. São classificados em mesofases, segundo critérios de simetria e grau de ordenamento.

O grau de ordenamento de um sistema líquido-cristalino é dado pelo parâmetro de ordem, que é definido como,

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad (2.1)$$

O cálculo é um valor médio que considera todas as moléculas de uma amostra. Para uma molécula, θ é o ângulo entre o eixo de orientação e o vetor diretor. Então, se todas as moléculas estiverem perfeitamente alinhadas com o diretor, $S = 1$. Se a orientação for aleatória, e então $S = 0$.

O cálculo é um valor médio que considera todas as moléculas de uma amostra. Para uma molécula, θ é o ângulo entre o eixo de orientação e o vetor diretor. Então, se todas as moléculas estiverem perfeitamente alinhadas com o diretor, $S = 1$. Se a orientação for aleatória, e então $S = 0$.

$$S = \begin{cases} 1 & \text{-- para a fase nemática perfeita} \\ 0 & \text{-- para a fase isotrópica} \end{cases}$$

Os materiais que apresentam mesofases líquido-cristalinas dividem-se em duas grandes categorias, de acordo com os parâmetros mais relevantes nas transições de fase; os termotrópicos e os liotrópicos [18].

Os cristais líquidos termotrópicos (CLT) são constituídos por substâncias orgânicas, compostas por moléculas anisométricas (moléculas alongadas ou em forma de disco). Os parâmetros relevantes nas transições de fase são basicamente a temperatura e a pressão [19].

Os cristais líquidos liotrópicos (CLL) são sistemas químicos compostos por dois ou mais constituintes. São misturas de compostos anfifílicos em um solvente, em geral a água.

Nas misturas liotrópicas, as moléculas anfifílicas acima de uma determinada concentração, chamada concentração micelar crítica (cmc), formam aglomerados de moléculas que podem assumir formas e dimensões diferentes, chamadas micelas [20].

Nos CLL as transições de fases podem ocorrer por variações da temperatura, pressão e concentração relativa dos compostos.

2.2 CRISTAIS LÍQUIDOS

Os compostos anfifílicos que compõem os cristais líquidos liotrópicos são também conhecidos como surfactantes ou tensoativos. Essas substâncias possuem duas regiões estruturais: uma região apolar, hidrofóbica, constituída geralmente por uma cadeia carbônica extensa, e uma região polar, hidrofílica, constituída por grupos iônicos ou não iônicos [8].

A definição da palavra surfactante é baseada na contração da frase em inglês que descreve “surface-active agents” [21]. Estes compostos são adsorvidos nas interfaces ar-água, óleo-água ou sólido-líquido, mudando suas propriedades. Podem ser também denominados de tensoativos.

Em função da presença de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos na mesma molécula, os surfactantes atuam em dois meios distintos: polar com afinidade pela cabeça polar, e não polar, com afinidade pela porção ou cauda apolar. A formação de um filme molecular, ordenado nas interfaces, reduz a tensão interfacial e superficial, sendo responsável pelas propriedades iônicas dos surfactantes. O termo “interface” indica o limite entre as duas fases imiscíveis, e o termo “superfície” indica uma interface onde uma fase é líquida e a outra é gasosa, geralmente ar.

Os tensoativos são classificados em função da carga da região hidrofílica como: aniônicos, catiônicos, não iônicos ou neutros.

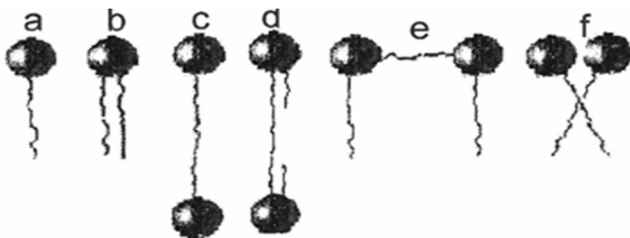


Fig. 2. 2 Tipos de surfactantes. a e b : surfactantes convencionais; c e d: bola-anfifílicos; e e f: gemini.

2.3 AGREGAÇÃO DOS SURFACTANTES EM MEIO AQUOSO

A Figura 2.2 representa a estrutura básica de vários tipos de surfactantes. Os surfactantes formados por uma cabeça polar e uma ou duas cadeias alquílicas são chamados de surfactantes convencionais (Figuras 2.2 a e 2.2 b). Os surfactantes de tipo bola-anfifílicos [22, 23]

(Figuras 2.2 c e 2.2 d), são moléculas possuindo uma cabeça polar em cada extremidade da cadeia hidrofóbica e são geralmente mais solúveis em água. Os surfactantes do tipo gemini (Figuras 2.2 e, 2.2 f), [24] possuem duas cadeias alquilas ligadas cada uma a uma cabeça hidrofílica (geralmente iônicas, podendo ser interligadas por um “espaçador” rígido). Esse tipo de composto apresenta boa solubilização em óleo. Os surfactantes possuem capacidade de auto-organização, ou seja, em determinadas condições (pH, temperatura, etc.) esses compostos se associam espontaneamente em solução aquosa a partir da cmc. Acima dessa concentração, as moléculas do tensoativo formam grandes agregados moleculares de dimensões coloidais. A esses agregados, que geralmente contêm 60 a 200 moléculas do tensoativo, dá-se o nome de micelas. Abaixo da cmc, o tensoativo está predominantemente na forma de monômeros.

2.3.1 Concentração micelar crítica (cmc)

Concentração micelar crítica é a concentração em que as unidades monoméricas iniciam a aglutinação formando as micelas, ou também pode ser definida como sendo a concentração mínima requerida para atingir a mais baixa tensão superficial ou interfacial.

A cmc depende da estrutura do tensoativo (tamanho da cadeia alquila) e das condições experimentais (força iônica, contra-íons, temperatura, etc.). As micelas podem ser destruídas pela diluição com água quando a concentração do tensoativo ficar abaixo da cmc [25].

O processo de formação dos agregados ocorre em um intervalo pequeno de concentrações, e pode ser detectado pela variação brusca de determinadas propriedades físico-químicas da solução em função da concentração do tensoativo tais como: tensão superficial, pressão osmótica, condutividade elétrica (para tensoativos iônicos), densidade, calorimetria, entre outras.

2.3.2 Tipos de agregados

O estudo teórico da formação de agregados nas misturas de anfifílicos em solventes aborda as estruturas passíveis de serem formadas, seus processos de formação, propriedades físicas e evolução temporal.

A formação desses agregados pode ser descrita, no contexto da termodinâmica, em termos do conceito de energia livre [26]. Em linhas gerais, a descrição do comportamento dos sistemas anfifílico/solvente é

a mesma do sistema anfifílico/água. Neste, de forma simplificada, podemos associar a formação dos agregados à minimização da energia livre, adquirida quando as moléculas de um anfifílico se autoassociam, expondo à água apenas sua parte hidrofílica, enquanto blindam a parte hidrofóbica em seu interior. Esse é o comportamento fundamental, que dá suporte à compreensão de qualquer auto-organização, nas misturas anfifílico/solvente. Entretanto, há vários tipos de estruturas formadas nessas misturas e, para descrevê-las, é necessário um aprofundamento das características microscópicas do sistema estudado. Por exemplo, a formação de vesículas pode ser abordada em termos de uma assimetria entre a membrana externa e interna da bicamada, capaz de originar a curvatura necessária [26].

A abordagem microscópica que aqui adotamos para estudo da formação espontânea de vesículas é a introduzida por Israelachvili et al. [27], em 1976. O conceito central dessa abordagem é o parâmetro de empacotamento, p , definido como,

$$p = \frac{v}{la} \quad (2.2)$$

onde v é o volume da cauda, l é o comprimento da cadeia hidrofóbica e a é a superfície da cabeça polar.

Na elaboração da teoria de autoassociação de anfifílicos, esses autores frisam que os fatores termodinâmicos e geométricos são inseparáveis. Para tratar os fatores geométricos aproximadamente de forma isolada, consideram que os fatores termodinâmicos influenciam predominantemente a área ótima a_0 ocupada pelo anfifílico. Então, assumem que a área média ocupada, por anfifílico, é sempre próxima da área ótima.

A partir daí, a expressão (2.2) permite descrever a estrutura de equilíbrio a ser formada na presença de determinado anfifílico, a partir das características de suas moléculas. São previstas as seguintes estruturas, dependendo da faixa de valores em que se encontra o parâmetro p :

$p < 1/3$: formam-se micelas esféricas, onde cada molécula ocupa um volume cônico;

$1/3 < p < 1/2$: formam-se micelas cilíndricas, onde cada molécula ocupa o volume de um cone truncado;

$1/2 < p < 1$: formam-se micelas que ocupam o volume de um cone truncado; a organização desse tipo de micela forma uma bicamada flexível que curva, originando vesículas;

$p \approx 1$: formam-se bicamadas planas, onde cada molécula ocupa um volume cilíndrico;

$p > 1$: formam-se micelas invertidas, onde cada molécula ocupa o volume de um cone truncado.

Essas estruturas estão ilustradas na Figura 2.3.

O fato de que as grandezas que definem o parâmetro de empacotamento, na expressão (2.2), não são puramente geométricas, pode também ser compreendido em termos de forças de repulsão e atração entre as moléculas, quando agrupadas. Essa ideia foi introduzida por Tanford [4] e expressa o fato de que o volume ocupado por uma molécula, em um agregado, depende da competição dos seguintes efeitos: atração entre caudas hidrofóbicas e repulsão entre cabeças hidrofílicas.

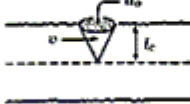



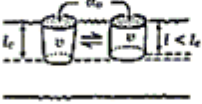
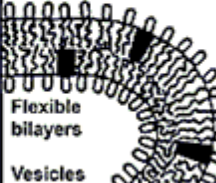

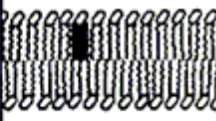

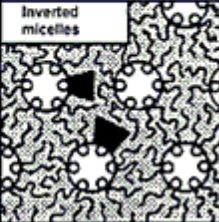
Critical packing parameter $v/a_0 l_c$	Critical packing shape	Structures formed
$< \frac{1}{3}$	Cone 	Spherical micelles 
$\frac{1}{3} - \frac{1}{2}$	Truncated cone or wedge 	Globular or cylindrical micelles 
$\frac{1}{2} - 1$	Truncated cone 	Flexible bilayers Vesicles 
~ 1	Cylinder 	Planar bilayers 
> 1	Inverted truncated cone 	Inverted micelles 

Fig. 2.3 Parâmetros de empacotamento e as formas conexas associadas, esquema modificado [13].

2.3.3 Vesículas

De forma geral, vesícula é uma estrutura mais complexa, formada pela agregação de micelas.

Uma possível sequência de passos para a formação espontânea de uma vesícula é: [26] formação de micelas tipo disco, fusão desses primeiros agregados em discos maiores e curvatura dos discos, para formar vesículas. A partir daí, as vesículas podem crescer agregando mais discos, ou fundindo-se entre si.

O último passo da sequência acima, o crescimento da vesícula, pode durar algumas horas ou ainda vários meses. Assim, as vesículas observadas em determinado sistema podem ser estruturas metaestáveis, de um estado de não equilíbrio.

Embora a forma de representação usual de uma vesícula sugira uma forma esférica, essa forma é apenas uma média, pois as vesículas têm características de matéria mole, como fluidez, insolubilidade, incompressibilidade e constantes flutuações de forma [28].

Sob alterações da temperatura, pressão, cisalhamento mecânico, campos elétricos ou magnéticos, adição de coagentes tensioativos diferentes, a curvatura da bicamada pode ser alterada para formar vesículas com formas alteradas.

Vesículas, bem como outras estruturas complexas, podem ser descritas através da associação de suas dimensões e formas ao parâmetro de empacotamento, o que é feito pelas ‘equações de empacotamento’ [29].

Especificamente, vesículas esféricas, formadas por uma bicamada, são descritas pela equação

$$R_1 = \frac{3 + \left[3 \left(\frac{4v}{a_1 l} - 1 \right) \right]^{1/2}}{\frac{6 \left(1 - \frac{v}{a_1 l} \right)}{l}} \quad (2.3)$$

onde R_l é o raio da membrana externa da bicamada, v é o volume da cauda da molécula de anfifílico, l é o comprimento da cauda da molécula de anfifílico e a é a área da superfície do anfifílico

Se a área de anfifílico é igual à área ótima, $a = a_0$, o raio da vesícula, RI , assume o menor valor possível. Nesses casos, o valor de l é igual a l_c , o comprimento crítico da cadeia hidrofóbica. l_c é o comprimento efetivo da cadeia hidrofóbica no estado líquido; seu valor é próximo do comprimento da cadeia hidrofóbica totalmente estendida.

A nomenclatura utilizada para as vesículas [30], é:

Vesículas unilamelares, compostas de uma bicamada.

Quanto ao tamanho, podem ser classificadas em vesículas unilamelares pequenas (SUV), raio entre 4 e 20 nm

Vesículas unilamelares grandes (LUV), raio entre 50 nm e 10 μm

Vesículas unilamelares gigantes (GUV), raio maior que 10 μm

Vesículas oligovesiculares (OVV), são vesículas que contém vesículas menores, em seu interior

Vesículas multilamelares (MLV), compostas por duas ou mais bicamadas concêntricas.

A classificação acima está ilustrada na Figura 2.4.

As condições favoráveis para a formação de vesículas ($p > 1/2$) estão associadas a moléculas de cabeças pequenas e partes grandes hidrofóbicas. Este é o caso de duplas caudas anfifílicas de hidrocarbonetos (fosfolípidos), perfluoro-surfactantes, e tensioativos não iônicos de cauda única com pequenos grupos hidrofílicos. Além disso, um aumento do parâmetro de empacotamento do sistema do agente tensioativo pode ser conseguido através da mistura de um coagente tensioativo, geralmente com álcoois de cadeia média [31].

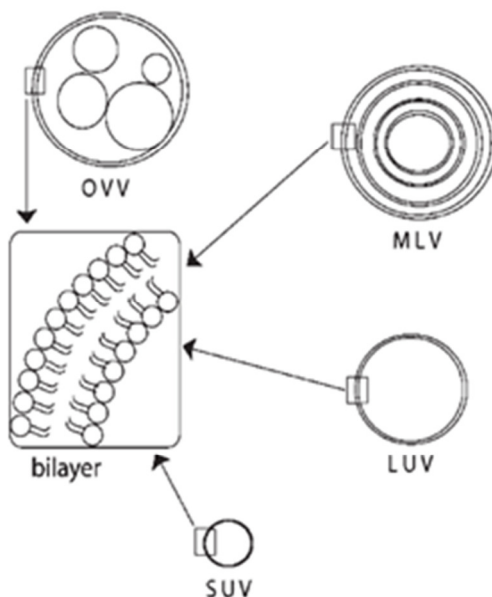


Fig. 2.4 Apresentação esquemática das estruturas vesiculares com respeito à forma, tamanho e número de bicamada [30].

2.3.4 Fusão de vesículas

Como visto anteriormente, as estruturas formadas nos sistemas surfactante/solvente não são estáticas. Elas evoluem temporalmente, e passam por vários estados metaestáveis. Para que se possa estabelecer que o estado de equilíbrio foi atingido, a rigor é preciso conhecer a cinética das transições estruturais [32].

O estudo da cinética dos sistemas autoagregados é uma área relativamente recente da pesquisa [32]. Há inúmeras investigações em andamento, com poucos resultados conclusivos. Alguns dos processos relevantes, nesse estudo, foram citados na seção anterior: a formação, dissolução e redistribuição de tamanho das micelas, transições micela → vesícula e fusão de vesículas.

Entre os fenômenos acima, tornou-se importante, em nossa investigação, identificar a fusão de vesículas.

A formação de vesículas maiores, por fusão, é um mecanismo de obtenção de estabilidade do sistema e ocorre em dois passos principais. Primeiro, duas vesículas ficam muito próximas e, em seguida, suas bicamadas se fundem. Nesse processo, tanto suas monocamadas interna e externa, bem como seu conteúdo aquoso se misturam.

2.4 O SURFACTANTE APFO

O surfactante pentadecafluorooctanoato (APFO) é um surfactante fluorocarbônico. A fórmula química do APFO é $C_8HF_{15}O_2$. Quando diluído em água, o APFO assume a forma PFO^- . É a interação desse íon com o meio que origina os diversos padrões líquido-cristalinos estudados neste trabalho.

Estudos comparativos de sistemas APFO/solvente e APFO/solvente/sal têm sido realizados, com o objetivo de esclarecer a ação dos sais na organização de sistemas liotrópicos.

Estudos sobre a mistura APFO/H₂O [33, 34] mostram que esse sistema apresenta fases micelares homogêneas estáveis (isotrópica, nemática e lamelar) em um intervalo grande de temperatura e concentração. A fase nemática é do tipo disco. O sistema apresenta pontos triplos, ponto crítico e ponto tricrítico.

A Figura 2.5 mostra os resultados do estudo da concentração de surfactante em função da temperatura, para o composto binário APFO/H₂O, para as concentrações entre 30% a 65% de APFO [17]. A Figura 2.6 mostra os resultados para o sistema APFO/H₂O/KCl, ou seja, com adição de sal [35]. A comparação dos dois diagramas de fases demonstra claramente um deslocamento da região nemática para regiões com temperaturas mais altas, na medida que a concentração do sal (KCl) é aumentada na solução. Em estudo semelhante [14], com acréscimo de cloreto de amônia (NH₄Cl), observou-se o mesmo comportamento. Nesse estudo foi detectada uma nova região do tipo vesicular observável nas baixas concentrações de surfactante para sistemas binários.

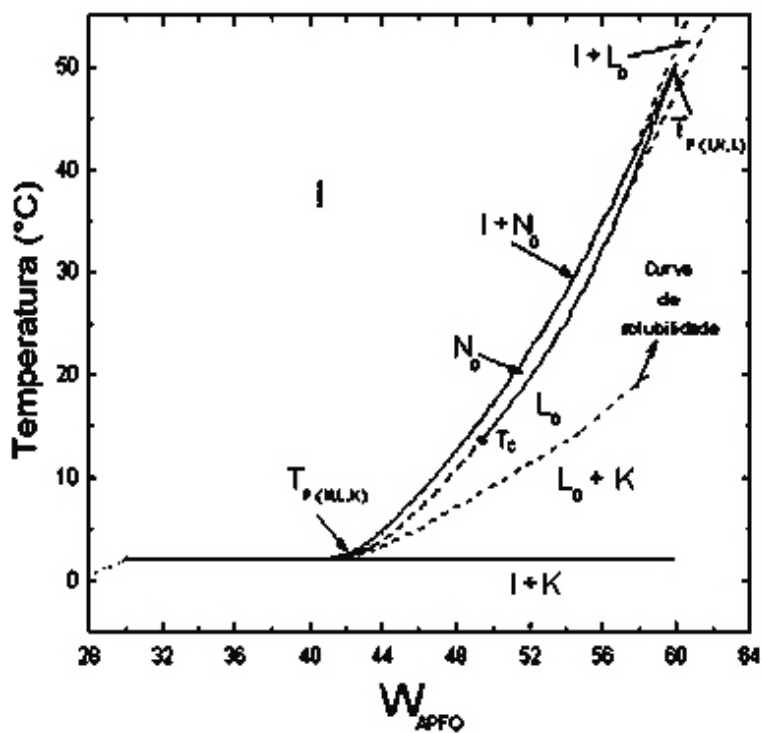


Fig. 2. 5 - Diagrama de fases parcial do sistema binário APFO/H₂O [36].

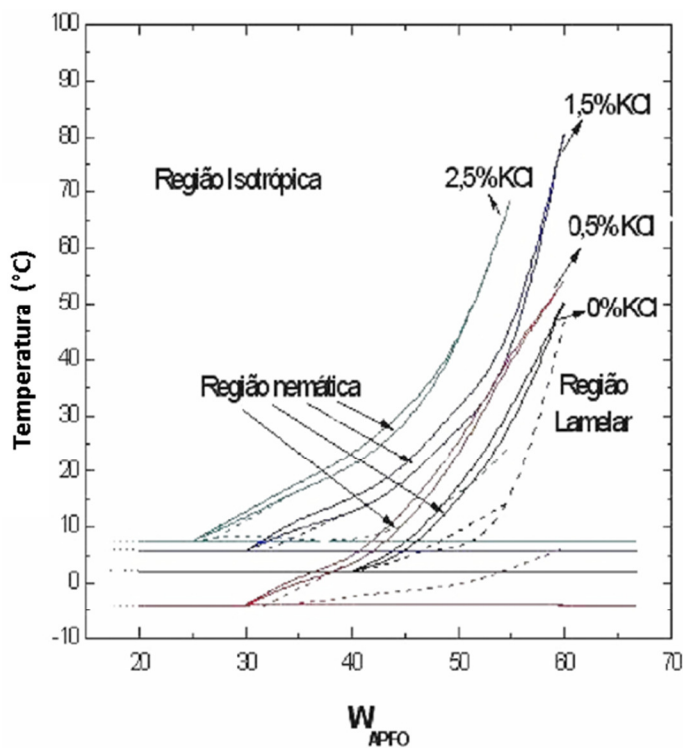


Fig. 2.6 - Mudanças de região nemática com a adição de KCl em função da temperatura e da concentração do surfactante e do sal [15].

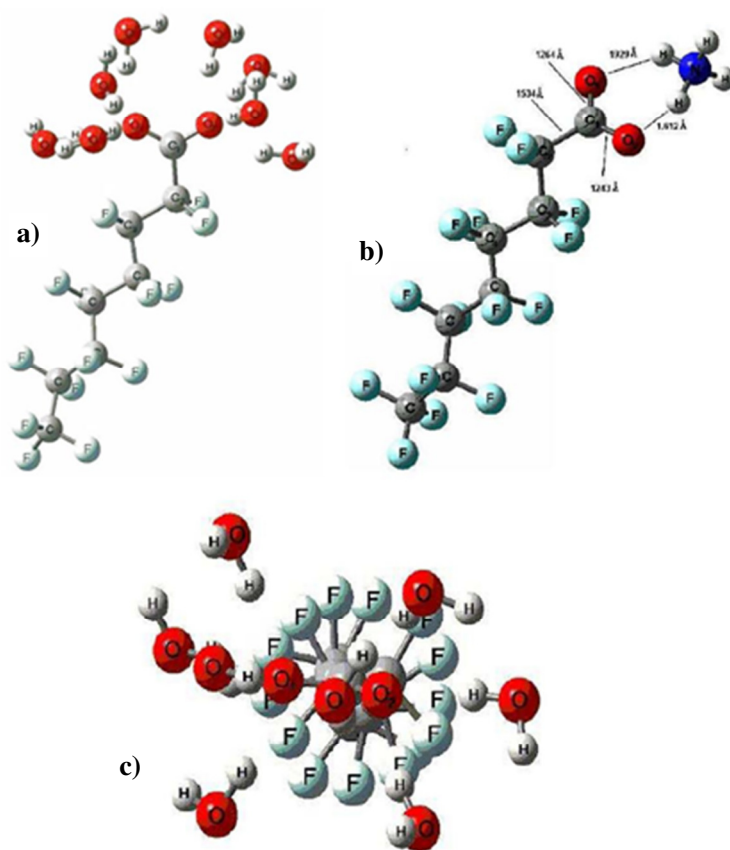


Fig. 2.7 - (a) - Molécula do PFO —, moléculas de H₂O próximas da cabeça apolar do íon; (b) - Molécula do PFO ligada a molécula de amônia NH₃; (c) - Vista superior da molécula do PFO— com as moléculas de H₂O contornando os íons [38].

Na Figura 2.7 (a), está representada a molécula do íon PFO⁻ (cauda apolar), ligada à molécula de amônia (cabeça polar), onde são acrescentados detalhes das ligações químicas. As Figuras 2.7 (b e c),

mostram também a ligação da molécula do surfactante APFO com as moléculas de água, em solução aquosa de APFO e H₂O [37]. Nas figuras da molécula do APFO, os átomos de flúor são representados pela cor verde (F), o carbono, pela cinza (C), o oxigênio, pela cor vermelha (O), o nitrogênio, pela cor azul escuro (N) e o hidrogênio, pela cor branca (H)

Para outros sistemas APFO/solvente e APFO/solvente/sal, esses detalhes são uma lacuna, na literatura científica. Entretanto, pode-se considerar que, qualitativamente, o comportamento do sistema ilustrado na figura seja o mesmo desses outros sistemas. Também quantitativamente, pode-se estabelecer alguma base para comparação entre todos esses sistemas, uma vez que o APFO é a parte dominante de suas moléculas.

O volume total do composto APFO/H₂O/CsCl que investigamos neste trabalho é de 0,415nm³. Deste, aproximadamente 4,15% correspondem ao volume de H₂O/CsCl, o que evidencia que as maiores dimensões do sistema correspondem à cadeia fluorocarbônica.

As características geométricas da molécula, do íon e da cadeia fluorocarbônica do surfactante APFO são mostradas na Tabela 2.1 [39]. Esses dados foram determinados através de análises químicas e estruturais (raios X) da molécula de APFO e pela montagem de modelos moleculares com *kits* da "Oxford Modelling". As dimensões moleculares foram extraídas dos modelos moleculares, e com simulações de programas de estruturas moleculares conhecidas. Os volumes aproximados da molécula, do íon e da cadeia fluorocarbônica foram obtidos através dos volumes conhecidos dos grupos CF₃, CF₂ e NH₄ [40].

	Comprimento (Å)	Área da Secção reta (Å) ²	Volume (Å) ³
APFO	13,70	28,70	376,00
APFO ⁻	12,30	28,70	352,40
Cadeia Fluorocarbônica	11,00	28,70	315,20

Tab. 2. 1 Tabela dos parâmetros geométricos da molécula, do íon e da cadeia fluorocarbônica do surfactante (APFO).

2.5 AS FASES MICELARES NOS SISTEMAS BINÁRIOS E TERNÁRIOS

Pode-se esperar que os sistemas APFO/H₂O e APFO/H₂O/CsCl tenham as mesmas características gerais de sistemas já estudados e descritos na literatura, como CsPFO/H₂O, DACl/H₂O [13], APFO/D₂O, APFO/D₂O/NH₄Cl [25], dentre outros. A estrutura básica desses sistemas é formada de micelas de formato elipsoidal, cujo tamanho varia com a composição e temperatura da amostra [13].

Na fase isotrópica (I), as micelas estão distribuídas aleatoriamente dentro da solução aquosa, não existindo qualquer ordem, posicional ou orientacional, de curto ou longo alcance. Quando vista no sistema óptico polarizado, não apresenta qualquer birrefringência, constituindo uma textura com fundo completamente escuro.

A fase nemática micelar (N_D), mostra ordem orientacional de longo alcance, mas não mostra ordem posicional. Ou seja, as micelas têm mobilidade, através do meio, mas mantém uma orientação preferencial média.

Em sistemas experimentais semelhantes aos utilizados neste trabalho [14, 17], quando vista no sistema óptico polarizado, a fase nemática apresenta forte birrefringência e textura com coloração amarela com tonalidades alaranjadas, bem como linhas de singularidade (declinações), específicas desta fase.

A fase lamelar tem um grau mais alto de ordem orientacional e também apresenta ordem posicional. É formada por micelas discoidais (L_D), tipo disco, agrupadas em planos equidistantes e semelhantes à estrutura encontrada em fases lamelares clássicas ou bicamadas, L_α, separadas por camadas de água.

A fase lamelar L_D, quando observada [15] no sistema óptico polarizado, mostra alta birrefringência com distribuição homogênea de cor amarelo forte ou multicores ao longo da amostra, para concentrações mais altas de APFO ($W_{APFO} \geq 40\%$). Para concentrações abaixo de 40% de APFO, a birrefringência permanece, porém a tonalidade do amarelo é pálida.

No sistema binário APFO/D₂O, foram encontrados indícios de que o aumento da concentração de surfactante causa uma variação da estrutura da fase lamelar, de forma que agregados micelares evoluem gradualmente para bicamadas com defeitos, formados por canais de água que atravessam as bicamadas [13].

O comportamento do sistema ternário APFO/D₂O/NH₄Cl mostra que a adição de sal pode provocar efeitos como o aumento das

temperaturas de transição de fase, a supressão da fase micelar nemática, a mudança estrutural da fase lamelar para bicamadas com defeitos e o surgimento de uma fase gel.

A fase gel é formada de bicamadas, como a lamelar, mas apresenta maior rigidez. No sistema APFO/D₂O/NH₄Cl, quando analisada por raios X, essa fase mostrou-se mais organizada do que as fases nemática e lamelar [13].

O comportamento de tamanho, forma, estrutura, ordem e de fase dos agregados no sistema binário de amônio pentadecafluorooctanoato/água (APFO/H₂O), nos sistemas ternários de amônio pentadecafluorooctanoato/água/cloreto de cério (APFO/H₂O/CsCl) e amônio pentadecafluorooctanoato/água/cloreto cálcio (APFO/H₂O/CaCl₂), foram investigados por difração de raios-X, refração óptica (refratômetria), microscopia óptica, transmitância óptica, turbidez, alterações em função de campo magnético. Como resultado, as transições de estrutura do sistema binário foram observadas nas sequências: monômeros a micelas esferocilíndricas (em forma de bastonete), de micelas cilindros para micelas em formato de disco, e destas a uma fase lamelar com defeitos (para altas concentrações de surfactante). Isto é significativo porque estabelece, sem dúvida, que as transições são conduzidas principalmente por uma mudança na estrutura agregada. No sistema ternário, o principal efeito da adição de sal é o crescimento das micelas e um aumento em sua ordem orientacional. À medida que a concentração de sal aumenta, a estrutura agregada se quebra e uma fase lamelar com defeitos dentro das bicamadas é formada. Com alto teor de sal, esse sistema ternário mostra uma grande riqueza de formas, à medida que varia a quantidade de APFO: na região diluída, lamelas fragmentadas e estruturas vesiculares foram encontradas, enquanto uma fase lamelar defeituosa foi vista na concentração APFO elevada. Diagramas de fase foram investigados e linhas de ponto triplo e um ponto quaternário têm sido observados. A ordenação de orientação das micelas foi calculada e a sua dependência com a temperatura e tamanho de agregados discutido.

2.6 PARÂMETROS DE ORDEM MICELAR

Nos sistemas autoagregados, além de determinar as estruturas formadas, precisamos também identificar os graus de organização dessas estruturas e relacioná-los com as demais características observadas. Ou seja, precisamos estudar os comportamentos das fases

desses sistemas. Como já foi visto, o principal elemento de caracterização do grau de ordenamento é o parâmetro de ordem.

2.6.1 Teoria de Maier-Saupe

As teorias que descrevem a transição de um sistema de um estado desordenado para um ordenado têm base, em última análise, nas interações entre as moléculas.

Quando se estuda a transição de fase no contexto da teoria de Landau, a análise é realizada em termos da energia livre. Nas teorias de Onsager e Mayer-Saupe, utiliza-se a abordagem de campo médio [42].

Restringimo-nos, aqui, à teoria de Mayer-Saupe [20, 41], que é mais diretamente relacionada com nossas discussões.

A teoria de Maier-Saupe é uma teoria de campo médio, o que significa que se considera cada molécula ‘mergulhada’ no ‘mar’ formado por todas as outras, e cada molécula sente, em média, o mesmo potencial [42].

Os principais pressupostos dessa teoria são: as forças dominantes entre moléculas são a interação entre dipolos induzidos; as moléculas são simetricamente cilíndricas ao longo de seus eixos longos, e assim a energia potencial entre elas depende apenas do ângulo entre esses eixos; o potencial efetivo entre as moléculas é diretamente proporcional ao grau de ordem orientacional.

O potencial de campo médio tem a forma geral

$$U_i(\theta_i) = -\frac{A}{V^2} S \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_i - \frac{1}{2} \right) \quad (2.4)$$

onde θ_i é o ângulo entre o eixo longo da molécula e o diretor, V é o volume ocupado pelas moléculas e A é uma constante.

A dependência $V \rightarrow \rho$ (densidade) $\rightarrow T$ (temperatura) é o fator que confere à teoria uma de suas mais importantes características, que é a possibilidade de relacionar o parâmetro de ordem S com a temperatura.

2.6.2 Anisotropia e birrefringência

Devido à anisotropia das fases líquido-cristalinas, estas são birrefringentes, ou seja, apresentam índices de refração diferentes, dependendo da direção de polarização da luz.

Por definição, a anisotropia óptica é

$$\Delta n = n_e - n_o \quad (2.5)$$

onde Δn é a anisotropia óptica, n_e ($n_{//}$), o índice de refração paralelo (n_e , raio extraordinário) e n_o (n_{\perp}), o índice de refração perpendicular (n_o , raio ordinário). Em nosso trabalho, os índices de refração extraordinário e ordinário são medidos no refratômetro de Abbe.

$n_{//}$ e n_{\perp} representam, respectivamente, os índices de refração para a luz polarizada paralelamente e perpendicularmente ao vetor diretor das micelas da amostra. Então, $\Delta n = n_{//} - n_{\perp}$.

A anisotropia óptica está relacionada com a variação do parâmetro de ordem molecular/micelar (S), que decresce com o aumento da temperatura. O parâmetro de ordem pode ser relacionado, matematicamente, com a grandeza [43, 44].

$$\langle \Delta n \rangle = (n_{//}^2 - n_{\perp}^2) \quad (2.6)$$

Por isso, deste ponto em diante, passamos a utilizar a grandeza definida na eq. 2.5 como anisotropia óptica.

2.6.3 Cálculo do parâmetro de ordem micelar

Uma das formas de caracterizar as mudanças de fases em função da temperatura de um cristal líquido é a interpretação dos dados obtidos no sistema de refratometria, a análise das birrefringências registradas quando visualizadas no filme das amostras no refratômetro de Abbe. Para este trabalho foram observadas várias amostras com concentrações diferentes dos compostos de surfactante (APFO, Pentadecafluorooctanoato), H₂O (Água destilada), CaCl₂ (Cloreto de Cálcio) e CsCl (Cloreto de Césio), Tabela 4.1.

Conhecidos os índices de refração, pode-se calcular a anisotropia óptica e, então o parâmetro de ordem orientacional molecular/micelar (S), através da equação 2.7 [45].

$$S = k(n_{//}^2 - n_{\perp}^2) \quad (2.7)$$

onde k é uma constante que depende das características da molécula (massa molar, volume molar, fração molar, etc.) e $n_{//}$ e n_{\perp} , os índices de refração já definidos.

2.7 TURBIDEZ

Um cristal líquido em fase nemática, lamelar e cristalina é um meio opticamente anisotrópico, e o tensor dielétrico constante depende da orientação das moléculas. Flutuações térmicas da presente orientação dão origem a uma dispersão de luz intensa, que foi inicialmente observada por Chatelain [47]. Uma interpretação teórica dos resultados foi dada por De Gennes [48]. Esta dispersão de luz intensa confere ao sistema sua turvação característica.

A turbidez [46] é definida como a redução da intensidade de luz, à medida que penetra em uma amostra de cristal líquido de espessura d finita por unidade de comprimento e calculada por Irache et all [61];

$$\tau = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{I_0}{I_d} \right) \quad (2.8)$$

onde I_0 é a intensidade da luz incidente sobre a amostra e I_d é a intensidade com que a luz é captada na saída, após atravessar a amostra. A redução na intensidade é produzida por absorção e ou dispersão da radiação incidente. A intensidade transmitida, I_d , é monitorada em função da variação da temperatura e da alteração da anisotropia óptica. Para o presente estudo, a monitoração foi realizada ao se fazer incidir uma luz intensa (laser 10 mW) de comprimento de onda 650 nm sobre a amostra. Após sua passagem pela amostra, onde parte da intensidade da luz é absorvida e outra parte dispersa pela presença de moléculas dispersas e ou aglutinadas, é captada pelo sensor óptico e processada. Os dados são automaticamente enviados via interface/computador e processados. A redução de temperatura da amostra é realizada dentro de

um intervalo de temperaturas pré-selecionado a partir de um diagrama de fases do APFO. Durante a redução de temperatura, ocorrem as transições de fases e, conseqüentemente, mudanças de estrutura. Os dados obtidos para turbidez podem então ser comparados com outras análises realizadas, como refratometria óptica e transmitância óptica.

A mudança da estrutura da amostra em função da redução da temperatura ocorre durante um processo de varredura experimental que inicia na fase isotrópica. A amostra é então resfriada, e o sistema transita para uma fase nemática, onde as micelas aglomeradas se organizam relativamente ao eixo diretor.

Uma análise teórica indica que na fase isotrópica há um maior espalhamento de luz, uma vez que os aglomerados micelares estão aleatoriamente dispersos. Assim, a turbidez deve diminuir, à medida que o sistema sofre a transição para a fase nemática, já que ocorre uma redução da dispersão dos aglomerados micelares.

Nesse experimento, a variação de temperatura só abrangeu as fases isotrópica e nemática/lamelar. Possivelmente, se fosse continuada sua refrigeração, encontrar-se-iam novas transições, quando houvesse a transição da fase nemática para lamelar, lamelar/cristalina e, na sequência, para a cristalização. Mas a sequência da análise é interrompida assim que há a transição da fase isotrópica para a nemática/lamelar, por razões limitadoras que o experimento impõe. As limitações decorrem do fato de que a redução da temperatura leva à condensação total ou parcial nos tubos onde as amostras estão acondicionadas, fazendo com que os dados adquiridos pelo equipamento deixem de ser confiáveis. E, além disso, após certa redução da temperatura, torna-se impossível fazer qualquer leitura de medida, pois o sistema de tubos, lentes e sensores fica embaçado.

As análises de turbidez foram realizadas em três amostras. A taxa de resfriamento foi respectivamente de aproximadamente 0,018 °C/s. Os gráficos que mostram o comportamento da turbidez em função da temperatura estão mostrados nas Figuras 4.48 a 4.54.

2.8 TRANSMITÂNCIA ÓPTICA

Nos experimentos envolvendo transmitância óptica, a intensidade de luz transmitida pela amostra pode ser descrita matematicamente pela equação,

$$\frac{I_T}{I_0} = \text{sen}^2[2(\theta - \alpha)] \text{sen}^2\left(\frac{\delta}{2}\right) \quad (2.10)$$

sendo I_0 a intensidade de luz medida quando os eixos ópticos dos polarizadores estão posicionados paralelos entre si; I_T é a intensidade da luz transmitida, que varia em função do ângulo θ à medida que a orientação relativa entre os dois polarizadores cruzados é variada; α é o ângulo de extinção; δ , o “retardo”, ou seja, o deslocamento de fase máximo da luz entre diferentes polarizações, que ocorre porque a velocidade da luz na amostra depende da orientação do campo \vec{E} em relação aos dipolos na amostra. Assim, dois feixes com diferentes polarizações apresentam uma pequena diferença de tempo para passar através da amostra.

O retardo δ é uma quantidade que depende da espessura da amostra d , e está relacionado com a anisotropia óptica Δn através da relação $\delta = 2\pi d \Delta n \lambda$, onde λ é o comprimento de onda da luz do laser utilizado.

Quando $\theta = \alpha$, a intensidade cai para zero e, quando $\theta = \alpha + 45^\circ$, a intensidade será máxima e, neste caso, a razão de I_T e I_0 será dada por $\sin^2\left(\frac{\delta}{2}\right)$ [38].

2.9 INFLUÊNCIA DE CAMPOS ELÉTRICO E MAGNÉTICO

Moléculas com dipolos permanentes ou induzidos tendem a se orientar, na presença de um campo elétrico externo. Nos líquidos, o movimento desordenado predomina sobre essa tendência de orientação. Nos sólidos, as moléculas são impedidas de se orientar, pelas forças a que estão sujeitas. No cristal líquido, a liberdade das moléculas em mudar de orientação (como nos líquidos) e ainda assim manter alguma ordem orientacional (como nos sólidos) produz um efeito diferente: a ordem orientacional não aumenta em relação à ausência do campo, a diferença é que o campo elétrico faz com que o diretor do cristal líquido se oriente. A orientação do diretor pode ser paralela ou perpendicular ao campo.

Um campo magnético externo aplicado a um cristal líquido induz, neste, dipolos magnéticos. Esses dipolos tendem a se alinhar perpendicular ou paralelamente ao campo externo. Se o diretor do cristal estiver livre, ele pode, por esse processo, alinhar-se a partir da aplicação do campo externo.

Neste trabalho, aplicamos campo magnético sobre algumas amostras com o objetivo de verificar possíveis efeitos que este poderia

exercer sobre as amostras dos compostos liotrópicos. Algumas possibilidades são alterações e deformações na forma geométrica nos agrupamentos micelares, aumento e ou redução do movimento de cargas e íons dos compostos.

As análises foram realizadas utilizando um sistema eletromagnético confeccionado, parte do equipamento, elaborado no laboratório, parte na oficina mecânica do departamento de Física. Imagens, detalhes e procedimentos de sua utilização estão relatados no Capítulo 3. No Capítulo 4, são mostrados gráficos e conclusões das análises.

2.10.1 Difração de raios – X

O objetivo da análise por difração de raios-X, [13, 15, 43] no estudo dos cristais líquidos, é o detalhamento de sua estrutura microscópica. Essa radiação tem comprimento de onda na faixa que vai de $\approx 10^{-2}$ nm a 10 nm, intervalo de valores que compreende os tamanhos de micelas e espaçamentos entre camadas, na maior parte dos sistemas líquido-cristalinos.

Para as dimensões micelares e espaçamentos típicos dos sistemas presentes neste trabalho, pode-se mostrar que os experimentos de difração de raios-X devem ser projetados para detectar a radiação refletida em baixos ângulos.

Quando um feixe de raios-X monocromático incide sobre uma certa estrutura, ele é parcialmente espalhado em cada elemento microscópico dessa estrutura. Diz-se que o feixe é refletido por espalhamento. Quando há uma regularidade na estrutura, o feixe refletido, projetado sobre um anteparo, forma um padrão de difração, originado da interferência das várias ondas refletidas.

A condição para que haja interferência construtiva é dada pela Lei de Bragg

$$2d \sin\theta = m\lambda \quad (2.11)$$

onde d é a distância entre os planos formados pelos centros espalhadores, θ é o ângulo de incidência (e reflexão), λ é o comprimento da onda e m é o número inteiro que informa, em termos de comprimentos de onda, a diferença no caminho percorrido pelas ondas que estão interferindo. A Figura 2.7 ilustra a Lei de Bragg.

O arranjo experimental utilizado neste trabalho é esquematizado nas Figuras (2.8) e (2.9).

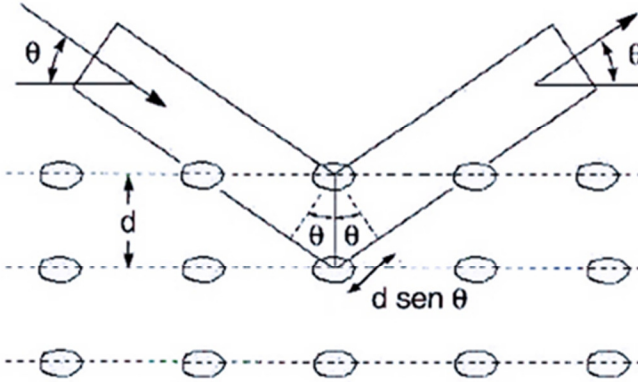


Fig. 2 8 - Lei de Bragg.

Na Figura 2.8, vemos um feixe de raios-X de comprimento λ , que se propaga no eixo y e incide na amostra, colocada na origem do sistema de coordenadas. Um campo magnético é aplicado no eixo x, orientando as micelas. Por isso, o diretor \vec{n} está também sobre o eixo x. A figura de difração pode ser analisada em termos das reflexões equatoriais e meridionais, relacionadas respectivamente com as direções equatorial e meridional, mostradas na figura.

Na Figura 2.9, temos a vista superior do arranjo experimental mostrado na Figura 2.8.

Existe uma relação trigonométrica simples entre as grandezas mostradas na Figura 2.9, permitindo que se reescreva a Lei de Bragg na forma,

$$d = \frac{m \lambda}{2 \sin \left[\frac{1}{2} \arctan \left(\frac{x}{2y} \right) \right]} (\text{\AA}) \quad (2.12)$$

Uma vista lateral do arranjo da Figura 2.8 levaria a uma expressão semelhante, onde uma distância z substituiria a distância x .

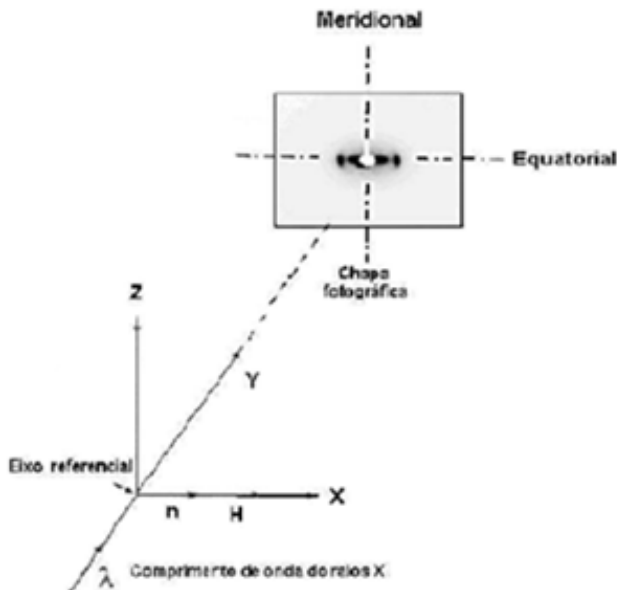


Fig. 2.9 - Figura de difração - reflexões equatoriais e meridionais

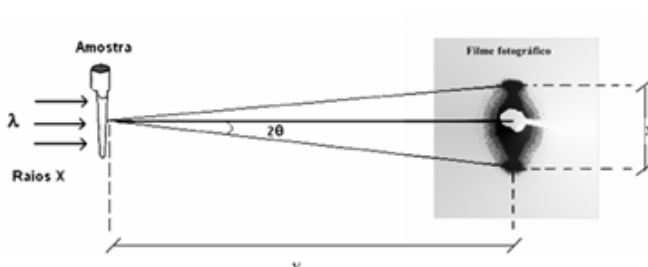


Fig. 2.10 - Vista superior do arranjo experimental figura de difração

Dessa forma, definimos duas distâncias, $d_{//}$ e d_{\perp} , que são, respectivamente, as ‘distâncias interplanares’ para as reflexões equatorial e meridional.

Os padrões de difração obtidos para os sistemas APFO/H₂O e APFO/H₂O/CsCl são mostrados no Capítulo 4. A interpretação dessas figuras deve ocorrer paralelamente à caracterização desses sistemas. Estes são formados de micelas de forma elipsoidal, uma vez que suas características gerais são muito parecidas com as encontradas nos sistemas formados por micelas na forma aproximada de disco [13].

Nesse panorama, podemos associar a grandeza $d_{//}$ com a distância medida ao longo do eixo x, entre micelas consecutivas, posicionadas de forma que sua face esteja perpendicular ao vetor \vec{n} . A grandeza d_{\perp} é associada com a distância entre duas micelas assim orientadas, mas medida ao longo do eixo z (ou seja, as micelas estão ‘lado a lado’). A Figura 2.10 ilustra as grandezas $d_{//}$ e d_{\perp} .

Assim, a fase isotrópica mostra anéis difusos, concêntricos, com intensidade uniforme ao longo das linhas circulares, o que está de acordo com o baixo grau de ordem orientacional e posicional das micelas. A fase nemática mostra concentrações de intensidade (manchas) na região equatorial. Isso é consequência da orientação das micelas, com faces perpendicularmente posicionadas em relação a \vec{n} . Entretanto, essas concentrações são relativamente largas, indicando que as micelas não têm ordem posicional. Ao longo do eixo z, não há organização das micelas. Isso se reflete na forma elipsoidal da figura de difração e também na ausência de concentrações de intensidade sobre o eixo z. Na fase lamelar, a figura de difração é muito semelhante à da fase nemática, mas as concentrações de intensidade ficam mais definidas. Isso mostra que, além da ordem orientacional, o sistema adquiriu, também, ordem posicional. Agora, as micelas estão organizadas em camadas. A figura 2.11, mostra um exemplo de organização micelar.

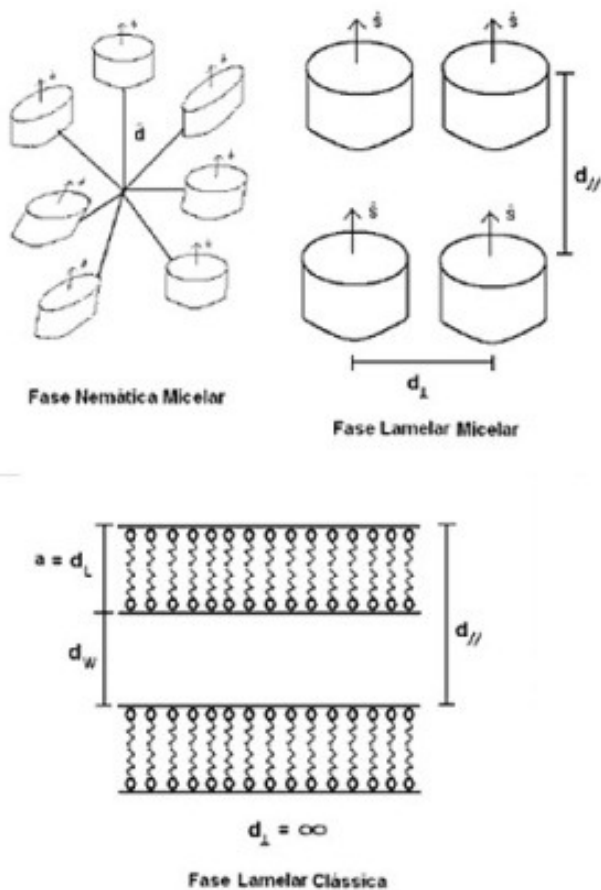


Fig. 2.11 - As micelas estão com orientações próximas, na fase nêmica, mas não têm um padrão de distribuição. Na fase lamelar, elas estão mais orientadas e têm um padrão de distribuição. Em ambos os casos, as distâncias laterais entre micelas são aproximadamente as mesmas.

2.11 VISCOSIDADE

2.11.1 Viscosidade Newtoniana

Viscosidade é uma medida de tensão de cisalhamento em relação à taxa de deformação do fluido. Quando essas grandezas são proporcionais, a viscosidade na fase isotrópica do fluido é dita newtoniana.

O cristal líquido é uma substância que em algumas fases pode ser tratada como newtoniana. Entretanto, nas fases líquido-cristalinas (nemática, lamelar), apresenta viscosidade variável, velocidade de fluxo não constante (e fluxo não estacionário) [49]. Isto ocorre porque fluidos complexos podem tornar-se mais “finos” ou mais “espessos” ao fluírem. Este tipo de comportamento é influenciado pelas interações intermoleculares e depende de efeitos microscópicos na estrutura e organização das moléculas dentro do fluido.

O cálculo da força de viscosidade (F_{vis}), dado pela lei de Stokes, depende da velocidade, geometria do corpo e características do meio

$$F_{vis} = 6\pi\eta rv \quad (2.13)$$

onde, η é o coeficiente de viscosidade, v , a velocidade com que uma partícula esférica, de raio r , se movimenta no fluído.

2.11.2 Viscosidade não Newtoniana

A viscosidade de um material (fluido) é uma propriedade coletiva resultante da interação entre as moléculas e sua vizinhança. Uma forte dependência da viscosidade em relação ao ambiente molecular está presente. Um cristal líquido nemático muitas vezes parece fluir tão facilmente como um líquido simples newtoniano de estrutura molecular semelhante. No entanto, a situação torna-se muito complicada quando o estado de alinhamento molecular na fase nemática for considerada, pois o arranjo líquido cristalino a ela associado exhibe estruturas anisotrópicas [50].

A viscosidade de um cristal líquido, quando em fases líquido-cristalinas, exhibe uma anisotropia. Para uma caracterização completa de um cristal líquido nemático, cinco coeficientes de viscosidade diferentes são necessários. Três deles representam o fluxo de cisalhamento convencional com diferentes arranjos na direção do cisalhamento para o diretor, enquanto os outros dois levam em consideração a rotação do diretor ou acoplamento entre o diretor e o fluxo padrão.

3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo, são descritos os métodos de manuseio e as técnicas experimentais utilizadas nos estudos dos sistemas binários e ternários com surfactante (APFO), água (H_2O) e dos sais $CsCl$ e $CaCl_2$.

Inicialmente planeja-se e elabora-se cada uma das concentrações, sendo estas armazenadas em tubos de testes especiais Pyrex. Em seguida, os tubos com o conteúdo são acondicionados em uma estufa, para manter as amostras em sua temperatura de fase isotrópica, facilitando a observação com relação a sua homogeneidade.

No que diz respeito às características dependentes do índice de refração, o trabalho experimental consiste de medida dos índices de refração óptica ($n_{//}$ e n_{\perp}) da amostra (filme) colocada no refratômetro de Abbe, à medida que a temperatura é variada. Paralelamente, é verificada a textura através de observação visual direta dessa amostra colocada em tubo de ensaio entre polarizadores cruzados, e sujeita à mesma variação de temperatura. Com essas medidas, podem ser calculados a anisotropia óptica e o parâmetro de ordem, em função da temperatura.

O estudo experimental usando a técnica de transmitância óptica é realizado medindo-se a intensidade luminosa de um feixe de luz monocromático (laser, $\lambda = 650$ nm) que atravessa a amostra colocada entre polarizadores cruzados, à medida que varia a temperatura. Os dados são armazenados em computador, através de uma interface.

O estudo da influência do campo magnético é feito de forma semelhante ao da transmitância óptica, exceto pelo fato de que a amostra está submetida a um campo magnético.

Neste trabalho, as amostras foram preparadas em concentrações entre 1% e 60% do surfactante APFO e sais entre 0,1% e 5%, de peso total. As temperaturas são controladas, com o objetivo de verificar as possíveis transições de fases existentes no sistema. O controle da temperatura é feito através dos sistemas descritos nas seções 3.4 e 3.5.

Com os dados obtidos, foram elaborados gráficos que expressam o comportamento, em função da temperatura, das seguintes grandezas físicas: índices de refração, parâmetro de ordem orientacional micelar (S), anisotropia óptica, transmitância óptica e alinhamento molecular/micelar por campo magnético aplicado.

3.1 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA O ESTUDO DAS AMOSTRAS

O sistema de refratometria é composto por: Refratômetro de Abbe (Analytic Jena); Microscópio óptico; Eletro-ímãs (Bobinas de baixa tensão e alta corrente e de alta tensão e alta corrente);

Adaptadores mecânicos (construídos no laboratório e oficina mecânica do depto. de Física) para acoplar amostras a: (Figura 3.1); Microscopia óptica; Sistema de transmitância óptica; Refratômetro óptico; Sistema eletromagnético; Circuladores de água acoplados a termocontroladores (Micro-Química MQBTC 99-20); Termômetros eletrônicos (Minipa APPA Mt 520); Polarizadores;

No estudo da transmitância óptica e da influência do campo magnético são utilizados:

Laser ($\lambda = 650 \text{ nm}$); Microcomputador com interface de aquisição de dados PASCO (Science Workshop 500 e 700); Sistema, fonte de tensão, amperímetro, bobinas e núcleo de ferro laminado; Sensor fotodiodo de intensidade da luminosidade; Sensor térmico RTD 100.

No estudo de micelas e vesículas foram utilizados: Microscópio óptico; Termômetro; Circulador de água associado ao controlador de temperatura; Capilares retangulares (100 x 6 x 0,2) mm; Acoplador mecânico para capilares e microscópio; Câmera de vídeo acoplada ao microscópio; Interface câmera de vídeo e computador; *Software* gravador de imagens.

Além destes, foram utilizados balança (Mettler H 51), centrífuga (Panem), maçarico, estufa (montada para manter as amostras a uma temperatura constante), fontes de tensão e outros acessórios de apoio.

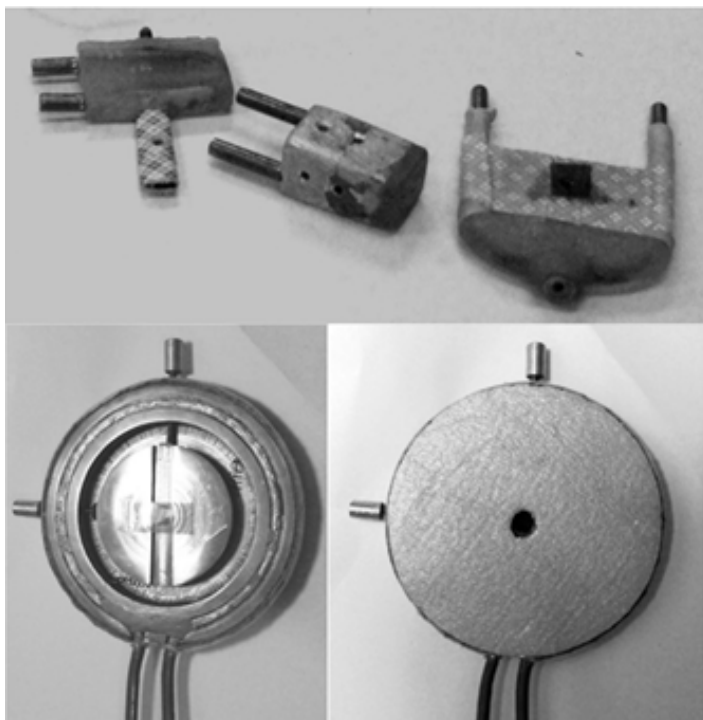


Fig. 3. 1 – Adaptadores das amostras para medidas em: transmitâncias ópticas, influência do campo magnético, transições de fases, microscopia óptica.

3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Foram preparadas no decorrer do trabalho 46 amostras em tubos de Pyrex e 15 em capilares retangulares, com o objetivo de investigar as várias concentrações das misturas binárias (APFO/H₂O) e ternárias (APFO/H₂O/CsCl) e (APFO/H₂O/CaCl₂).

O surfactante APFO foi adquirido da Fluka (Suíça) e usado diretamente, isto é, para os propósitos deste trabalho (pureza acima de 98%). Os sais ClCs e ClCa₂ foram adquiridos da VETEC (Brasil) e da FSA - (Inglaterra) e tinham pureza 99% e 96%, respectivamente.

As amostras preparadas foram acondicionadas em tubos de testes especiais pyrex com boa vedação e colocadas em ambiente com temperatura controlada.

Os tubos especiais de vidro foram previamente limpos, com água destilada e acetona, aquecidos até a temperatura da ordem de 100°C , em estufa; após isso, esfriados para então acondicionar a solução preparada. Este procedimento foi feito para todas as amostras preparadas.

Para estudo da transmitância e influência do campo magnético, as amostras foram colocadas em capilares de vidro retangulares (Camblab U.K.) com $(100 \times 6 \times 0,2)$ mm (microslides) e tubos cilíndricos (50×7) mm.

Os procedimentos para a medição foram seguidos rigorosamente, como a limpeza tanto do material utilizado, como também da balança. Qualquer resíduo poderia interferir na massa final das amostras, e evitar contaminação e possíveis resíduos na elaboração das amostras era de suma importância para diminuir erros experimentais e a perda de materiais.

A pesagem das amostras foi feita usando uma balança analítica de precisão, que permite leituras com erro da ordem de $\pm 0,0001$ g.

A preparação de cada amostra seguiu o seguinte procedimento: após o tubo preparado, este era colocado sobre o prato da balança e calibrava-se a escala para valor zero. Adicionava-se o pó de surfactante, na quantidade necessária para a concentração desejada e zerava-se novamente a balança. Na sequência, o mesmo procedimento era seguido para a adição do sal. Por último, acrescentava-se a água. Todos os componentes eram acrescentados de forma bastante criteriosa para garantir a concentração desejada. Este processo foi repetido para todas as amostras.

O tempo médio gasto na preparação e medida da massa de cada uma das amostras foi de aproximadamente uma hora. Algumas amostras tiveram uma preparação mais lenta, pois qualquer movimento do ar ou de qualquer pessoa que se movimentasse próximo à balança provocava variação da medida, e esta precisava ser refeita mais de uma vez e com isso o tempo se estendia até duas horas ou mais.

As amostras eram agitadas manualmente e posteriormente levadas a uma estufa e mantidas a 40°C por um ou dois dias. Esperava-se, assim, manter as amostras na temperatura da fase isotrópica. Confirmava-se a existência da fase isotrópica pela observação da homogeneidade da amostra através de polarizadores cruzados, verificando-se a existência ou não de birrefringência óptica.

O preenchimento das amostras em capilares retangulares, (dimensões internas de 100 mm de comprimento, 0,2 mm de espessura e 6 mm de largura), foi feito por sucção da solução contida nos tubos de teste (pirex) usando uma seringa. Os capilares tiveram as extremidades vedadas por fogo, com chama fina de maçarico, de forma que a alta temperatura da chama do maçarico não alterasse a composição da mistura. A vedação tem como objetivo principal prevenir a evaporação e não permitir a contaminação da amostra.

O capilar era testado quanto à vedação, colocado em água quente para verificar se havia formação de bolhas de ar, o que implicaria no descarte da amostra, que seria refeita caso não tivesse ficado com boa vedação. Esses capilares eram armazenados na estufa, com o objetivo de manter a temperatura na fase isotrópica e produzir melhor homogeneidade na amostra dentro do capilar por difusão, para posteriormente ser analisado com o sistema óptico de transmitância.

3.3 SISTEMA DE CONTROLE E MEDIDAS DE TEMPERATURA

Para a observação visual das amostras em tubos de testes foi desenvolvido, pelo Grupo de Cristais Líquidos e Micelas do Departamento da Física, um sistema externo de aquecimento e refrigeração, com a possibilidade de analisar até duas amostras simultaneamente.

Esse sistema consiste principalmente em um bloco de cobre com serpentina interna para circulação de água. Nesse bloco, são encaixados os tubos com as amostras em estudo. Duas janelas laterais de quartzo permitem a visualização das amostras e evitam perda de calor do sistema. A temperatura do bloco (juntamente com as amostras) é determinada pela água que circula em seu interior, proveniente de um sistema de controle de temperatura (MQBTC 99 20). Esse sistema consiste de uma cuba com água, aquecedor, resfriador, circulador e um termômetro digital acoplado. A água que circula no bloco de cobre também passa pelo refratômetro, determinando a temperatura da amostra ali colocada. Termômetros adicionais Minipar (APPA MT 520) são colocados diretamente no bloco de cobre e no refratômetro.

Neste sistema, as temperaturas das amostras podem ser controladas eletronicamente, variando de 1 °C a 100 °C, e a circulação de água, através do sistema de aquecimento/refrigeração, é feita por um banho termo controlado (o sistema pode refrigerar até -10 °C, mas como é necessário que haja a circulação é importante não permitir que a temperatura seja levada a menos de 10 °C). O controle de temperatura

do sistema permite leituras das mesmas, com erros de $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$ em temperaturas de operação no intervalo entre $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo que há aumento do erro (da ordem de $\pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$) nas leituras acima de $65\text{ }^{\circ}\text{C}$.

As análises realizadas no sistema mencionado acima têm por finalidade a observação e a identificação das texturas, reconhecimento das fases distintas, a coexistência de fases e as medidas das temperaturas das transições de fases, com boa precisão.

Para essas observações e medições, as amostras devem ser posicionadas entre dois polarizadores cujos eixos ópticos estão perpendiculares entre si (polarizadores cruzados).

O tempo médio gasto para cada análise foi de 2h a 6h, dependendo da taxa de variação e intensidade de temperatura escolhidas.

3.4 SISTEMA DE CIRCULAÇÃO DE ÁGUA NA REFRIGERAÇÃO E AQUECIMENTO DAS AMOSTRAS EM CAPILARES RETANGULARES

O sistema é semelhante ao descrito para refrigeração/aquecimento para tubos de pyrex. A diferença está apenas nos blocos de cobre (porta-amostras), que, ao invés de serem preparados para acondicionar os tubos Pyrex, foram preparados para acondicionar Microslides. Os porta-amostras são peças de latão com vários tamanhos, apropriados para cada tipo de microslide. Neste trabalho foram utilizados dois tipos de microslides, de $0,2\text{ mm}$ e $0,3\text{ mm}$ de espessuras internas e 100 mm de comprimento.

3.5 REFRAATÔMETRO DE ABBE

O refratômetro de Abbe (Analytic Jena - Alemanha), Figura 3.2, é utilizado nas medidas dos índices de refração. Tem acoplado a ele o sistema de controle de temperatura descrito anteriormente. O próprio refratômetro possui um termômetro digital, porém optamos pelo Minipar, por ele já ter sido calibrado e utilizado em outras medições anteriores (Figura 3.2). Foi usada, ainda, uma lâmpada auxiliar com duas saídas de fibra óptica que permite ajustar melhor o contraste da luminosidade sobre o conjunto óptico do sistema de medida, independente da iluminação da escala de medida [51].

As medidas são feitas colocando-se algumas gotas da amostra sobre a base do refratômetro (prisma de cristal). As gotas devem ser espalhadas uniformemente, de forma a evitar a formação de bolhas de ar. Iniciam-se as medidas esfriando as amostras a partir da fase

isotrópica até a cristalização, e então o processo se inverte, aquecendo-as até a fase isotrópica. Na fase isotrópica não há birrefringência, e, portanto, o aparelho fornece apenas um valor para o índice de refração, para cada temperatura.

Na ocorrência de fases anisotrópicas, os polarizadores presentes no aparelho separam a luz polarizada na direção do vetor diretor, \hat{n} , da luz polarizada perpendicularmente a este. O refratômetro fornece, nesse caso, os índices de refração associados a essas direções de polarização ($n_{//}$ e n_{\perp}).

A ocorrência de birrefringência na amostra é identificada, no refratômetro, pelo aparecimento de dois diferentes contornos de extinção no visor, quando o polarizador da ocular é girado. Na ausência de birrefringência, esse giro não altera o que é observado no visor.



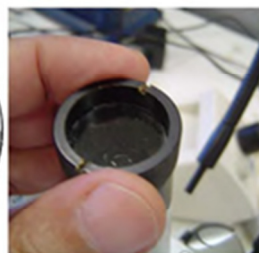
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 3.2 - (a) Refratômetro de Abbe conectado ao banho termocontrolador e ao sistema de análise direta, juntamente com o termômetro utilizado; (b) detalhe da escala de leitura do refratômetro; (c) escala do refratômetro utilizada para acertar os contrastes (centrar a cruz) para medir os índices de refração; (d) polarizador usado para determinar o índice de refração perpendicular (é acoplado na ocular do refratômetro) [14] .

3.6 MICROSCOPIA ÓPTICA

3.6.1 Microscopia de luz polarizada

Para realizar a microscopia de luz polarizada, foi utilizado um microscópio petrográfico¹ com luz branca (Leitz Wetzlar), que permitia a análise de amostras birrefringentes, pois continha polarizadores internos que podiam ser cruzados e cuja amostra ficava entres eles. Para esta análise, foi construído um sistema com bloco porta-amostra de capilar, que pode ser movimentado em três direções, manualmente, sob o sistema óptico do microscópio (360° no plano horizontal e foco, profundidade do próprio microscópio). Além do sistema mecânico de movimentação para 360° no plano horizontal, foi preparado o sistema para que houvesse circulação de água e controle da temperatura do bloco porta-amostra.

A temperatura do bloco (juntamente com as amostras) é determinada pela água que circula em seu interior, proveniente de um sistema de controle de temperatura (MQBTC 99 20). Esse sistema consiste de um tanque com água, aquecedor, resfriador, circulador e um termômetro digital acoplado.

A amostra, acondicionada em capilares de 2 mm de espessura, 6 mm de largura e na ordem de 80 a 100 mm de comprimento, era observada pelo sistema óptico do microscópio a que foi acoplado um sistema de câmera CCD (Fujitsu General Limited), ligado via interface (EASYCAP- USB) a um *notebook* (PC).

Toda a observação óptica realizada no microscópio foi registrada na forma de filme (via *software* – Corel VideoStudio Pro-X4). Posteriormente, as imagens foram separadas por *software* (Media Player Classic) observadas e analisadas individualmente.

O microscópio petrográfico distingue-se do microscópio comumente usado em Biologia em dois aspectos essenciais: possui uma platina rotativa; possui dois filtros polarizadores (nicóis), um situado abaixo da platina (chamado polarizador) e outro localizado acima desta (o analisador)¹

1

3.7 SISTEMA ELETROMAGNÉTICO

O sistema eletromagnético mostrado na Figura 3.3 foi montado para este trabalho, sendo composto por uma fonte de tensão (0 – 30V - 5,0A), duas bobinas (2,5 Ohms) com núcleo de ferro laminado e um bloco de latão onde são encaixadas as amostras. No bloco de latão, há circulação forçada de água com temperatura controlada pelo sistema de aquecimento e resfriamento (MQBTC 99 20). Nesse bloco, há também um orifício, onde é acoplado um termopar para o controle e comando, via interface anexada ao computador.

O feixe de luz laser é alinhado de forma a atravessar a amostra e o eletro-ímã entre dois polarizadores cruzados. O núcleo de ferro possui um orifício que permite a passagem do feixe de luz laser pela amostra (capilar retangular), para, em seguida, atingir o sensor óptico (fotodiodo). A amostra é colocada na intersecção do núcleo, e pode ser girada, em momentos distintos, estando paralela ou perpendicular ao campo magnético.

O sinal obtido pelo sensor óptico é processado via interface (PASCO ScienceWorkshop 500 e 700)/computador.

3.8 SISTEMAS PARA MEDIDAS COM TRANSMITÂNCIA ÓPTICA

Esse sistema é mostrado na Figura 3.3, 3.4 e 3.5. A Figura 3.5 mostra o mesmo sistema, disposto em blocos. É composto por dois polarizadores, uma peça de latão revestida com cortiça e tubulação que permite circulação de água com temperatura controlada. Possui receptáculos, um para a amostra, com janela para a passagem do feixe luminoso, e outro para o termopar.

Os dados (temperatura e intensidade relativa de luz transmitida), são adquiridos por meio dos sensores e uma interface (PASCO ScienceWorkshop 500 e ou 700) e enviadas automaticamente ao computador.

Os resultados e as discussões do trabalho com os sistemas binário e ternário serão mostrados no Capítulo 4.

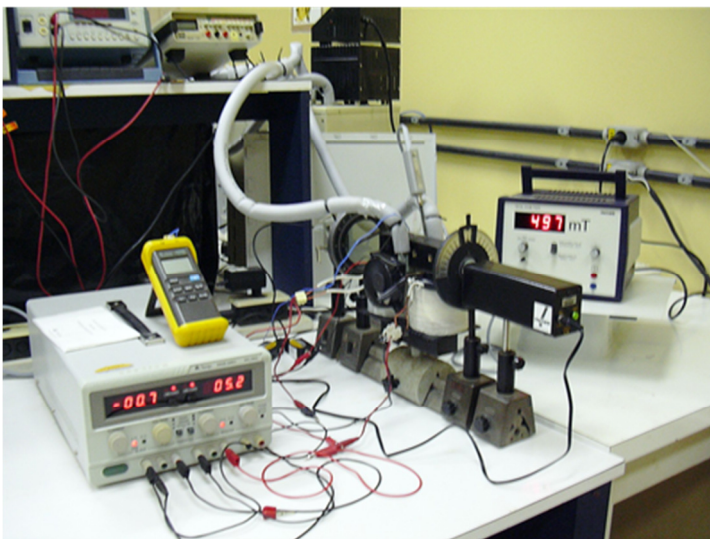


Fig. 3.3 – Sistema desenvolvido para medir transmitâncias ópticas em amostras sob campo magnético

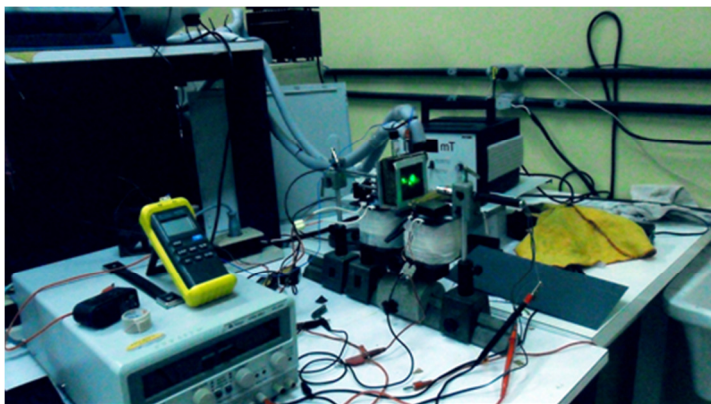


Fig. 3.4 – Sistema desenvolvido para medir transmitâncias ópticas.

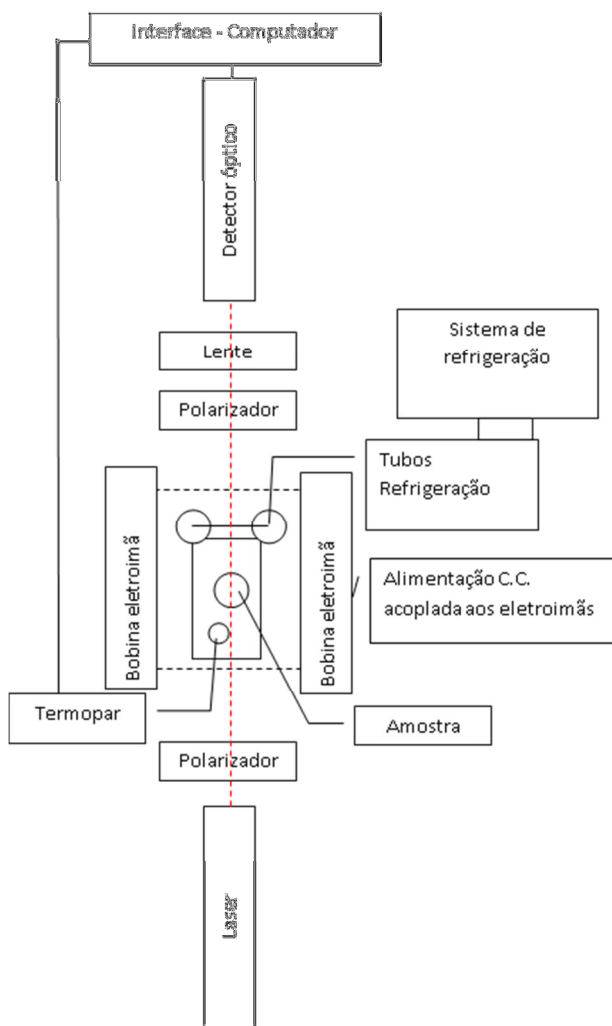


Fig. 3.5 – Esquema por módulos do sistema de transmitância óptica

3.9 VISCOSIDADE

A viscosidade é um fenômeno particularmente importante na descrição da dinâmica de fluidos. A viscosidade aparece quando se

aplicam forças externas de cisalhamento sobre um fluido, e o mesmo reage às forças aplicadas.

Neste trabalho, realizamos medidas de viscosidade em função da temperatura, utilizando a técnica reológica cone-plate [52]. Nessa técnica, utiliza-se uma superfície plana sobre a qual uma quantidade de amostra (0,5 ml) é depositada. Sobre essa amostra um cone-plate gira com velocidade angular controlada, gerando um torque que é medido pelo sistema do reômetro. Os parâmetros reológicos da amostra estão associados às características do cone usado, da velocidade angular e do torque. A Figura 3.6 mostra como é o arranjo experimental básico para medir viscosidade pela técnica cone-plate. A amostra 33 de nosso trabalho, descrita na Tabela 4.1, foi analisada através desse método. Sua avaliação é relatada no Capítulo 4.

O reômetro utilizado foi um (Brookfield LV DV III CP) com *spindle* CP40.

Os valores da viscosidade foram obtidos via interface RS232 em função da temperatura da água em fluxo, controlada pelo sistema de refrigeração.

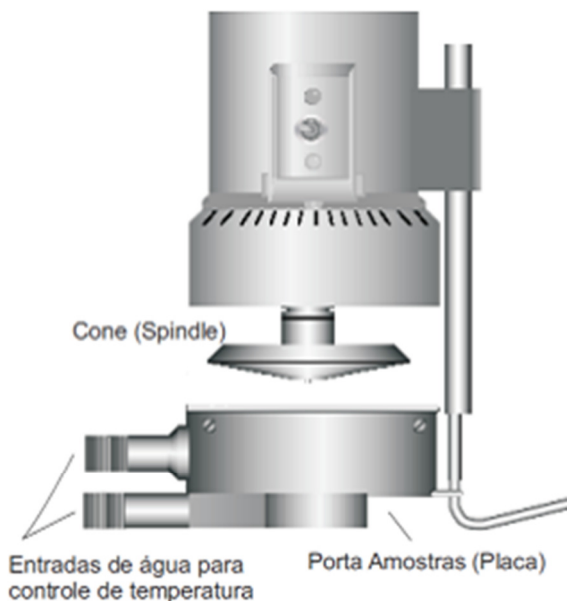


Fig. 3.6 – Reômetro

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos através das técnicas experimentais descritas no Capítulo 3.2: refratometria de Abbe, visualização direta das amostras entre polarizadores cruzados e estudo da transmitância óptica e da influência do campo magnético, no alinhamento micelar.

Foram utilizadas quarenta e cinco amostras, todas constituídas de combinações binárias ou ternárias de APFO/H₂O, APFO/H₂O/CsCl e APFO/H₂O/CaCl₂, como pode ser visto na Tabela 4.1.

Algumas amostras foram refeitas com o objetivo de confrontar dados e confirmar transições de fases em função da temperatura, usando refratometria de Abbe.

Nº	Código (amostras)	Concentração/peso total da mistura (W%)
1	A30H ₂ O	70,0 H ₂ O + 30% APFO
2	A45H ₂ O	55,0 H ₂ O + 45% APFO
3	A1HCa0,1	98,9% H ₂ O + 1% APFO + 0,1% CaCl ₂
4	A5HCa0,1	94,9% H ₂ O + 5% APFO + 0,1% CaCl ₂
5	A5HCa0,5	94,5% H ₂ O + 5% APFO + 0,5% CaCl ₂
6	A5HCa3,0	92,0% H ₂ O + 5% APFO + 3% CaCl ₂
7	A10HCa0,1	89,9% H ₂ O + 10% APFO + 0,1% CaCl ₂
8	A10HCa0,5	89,5% H ₂ O + 10% APFO + 0,5% CaCl ₂
9	A10HCa1,0	89,0% H ₂ O + 10% APFO + 1% CaCl ₂
10	A10HCa3,0	87,0% H ₂ O + 10% APFO + 3% CaCl ₂
11	A20HCa0,1	79,9% H ₂ O + 20% APFO + 0,1% CaCl ₂
12	A20HCa0,5	79,5% H ₂ O + 20% APFO + 0,5% CaCl ₂
13	A20HCa3,0	77% H ₂ O + 20% APFO + 3% CaCl ₂

14	A30HCa0,1	69,9% H ₂ O + 30% APFO + 0,1% CaCl ₂
15	A30HCa0,5	69,5% H ₂ O + 30% APFO + 0,5% CaCl ₂
16	A30HCa1,0	69,0% H ₂ O + 30% APFO + 1% CaCl ₂
17	A30HCa1,5	68,5% H ₂ O + 30% APFO + 1,5% CaCl ₂
18	A30HCa2,0	68,0% H ₂ O + 30% APFO + 2% CaCl ₂
19	A30HCa3,0	67% H ₂ O + 30% APFO + 3% CaCl ₂
20	A30HCa5,0	65% H ₂ O + 30% APFO + 5% CaCl ₂
21	A45HCa0,1	54,9% H ₂ O + 45% APFO + 0,1% CaCl ₂
22	A45HCa0,5	54,5% H ₂ O + 45% APFO + 0,5% CaCl ₂
23	A45HCa1,0	54,0% H ₂ O + 45% APFO + 1% CaCl ₂
24	A45HCa1,5	53,5% H ₂ O + 45% APFO + 1,5% CaCl ₂
25	A45HCa2,0	53,0% H ₂ O + 45% APFO + 2% CaCl ₂
26	A45HCa3,0	52,0% H ₂ O + 45% APFO + 3% CaCl ₂
27	A45HCa5,0	50,0% H ₂ O + 45% APFO + 5% CaCl ₂
28	A60HCa0,1	39,9% H ₂ O + 60% APFO + 0,1% CaCl ₂
29	A60HCa0,5	39,5% H ₂ O + 60% APFO + 0,5% CaCl ₂
30	A60HCa1,0	39,0% H ₂ O + 60% APFO + 1% CaCl ₂
31	A6HCS0,5	93,5% H ₂ O + 6 % APFO + 0,5 % CsCl
32	A6HCS1,5	92,5% H ₂ O + 6 % APFO + 1,5 % CsCl
33	A6HCS2,0	92,0% H ₂ O + 6 % APFO + 2,0 % CsCl
34	A6HCS3,0	91,0% H ₂ O + 6 % APFO + 3,0 % CsCl
35	A6HCS4,0	90,0% H ₂ O + 6 % APFO + 4,0 % CsCl
36	A6HCS5,0	89,0% H ₂ O + 6 % APFO + 5,0 % CsCl
37	A30HCS0,1	69,9% H ₂ O + 30% APFO + 0,1% CsCl
38	A30HCS0,5	69,5% H ₂ O + 30% APFO + 0,5% CsCl
39	A30HCS1,5	68,5% H ₂ O + 30% APFO + 1,5% CsCl
40	A30HCS3,0	67,0% H ₂ O + 30% APFO + 3% CsCl

41	A45HCs0,1	54,9% H ₂ O + 45% APFO + 0,1% CsCl
42	A45HCs0,5	54,5% H ₂ O + 45% APFO + 0,5% CsCl
43	A45HCs1,5	53,5% H ₂ O + 45% APFO + 1,5% CsCl
44	A45HCs2,5	52,5% H ₂ O + 45% APFO + 2,5% CsCl
45	A45HCs3,0	52% H ₂ O + 45% APFO + 3 % CsCl

Tab. 4.1 Amostras preparadas, com as respectivas composições.

Os gráficos a seguir mostram o comportamento dos índices de refração, anisotropia óptica, transmitância óptica e parâmetro de ordem, para essas amostras. Também são apresentadas as características obtidas por visualização direta.

Esses resultados já nos permitem fazer estimativas sobre as temperaturas das transições de fase. A partir dessas estimativas, foi possível elaborar alguns diagramas de fases parciais.

Antes de relatar as análises e resultados, chamamos atenção para o fato de que nosso trabalho prevê o estudo do sistema ternário (APFO/H₂O/CaCl₂), porém encontramos problemas em praticamente todas as amostras elaboradas. As amostras com a fração de sal maior que 1,5% e menor que 45% de APFO mostraram solubilização somente em temperaturas elevadas, acima de 60 °C. Isto limitou nosso trabalho, pois esta temperatura está fora de nossos objetivos, que é trabalhar com temperaturas próximas às temperaturas ambientes. Dessa forma, serão detalhadas algumas análises e discussões sobre este sistema ternário, entretanto, não mais foram continuados os estudos com o CaCl₂, neste trabalho.

4.1 ANÁLISES: OBSERVAÇÕES DIRETAS DAS AMOSTRAS, ÍNDICES DE REFRAÇÃO, ANISOTROPIAS ÓPTICAS, PARÂMETROS DE ORDEM E TRANSMITÂNCIAS ÓPTICAS

4.1.1 Observações diretas de amostras em tubos de testes

Com este método verificou-se a homogeneidade das soluções e as transições de fases envolvendo as fases isotrópica, nemática e lamelar. As fases líquido-cristalinas micelares são relativamente fáceis de serem observadas pela textura, quando a solução está entre dois polarizadores cruzados, e o feixe luminoso é luz branca. Embora se tenha dito fácil

identificação, ressaltamos que a identificação de domínios e estrutura só é possível usando microscópio petrográfico e raios X, que farão parte deste trabalho. As fotografias da Figura 4.1, obtidas em um trabalho anterior [14], evidenciam o aspecto visual direto de fases birrefringentes durante uma transição de fase.

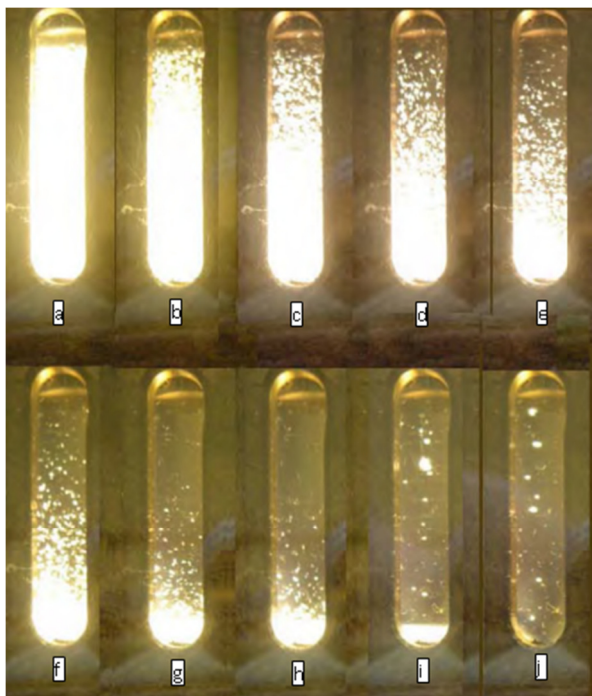


Fig. 4. 1 - Sequência de fotos mostrando a evolução de uma transição de fases, da fase micelar lamelar (L_D) (canto superior esquerdo “a”) para a fase micelar isotrópica (I) (canto inferior direito “j”), durante aquecimento. As regiões intermediárias são regiões bifásicas onde as fases RB e I coexistem simultaneamente. Concentração da amostra: $W_A = 52,0\%$ APFO [14].

4.1.2 Índices de refração, anisotropias ópticas e parâmetros de ordem

Como discutido na Seção 3.6, os índices de refração são medidos com o uso do refratômetro de Abbe. Paralelamente, é realizada a visualização direta, ao longo da qual são feitos registros da variação de textura e temperatura da amostra. Esses dados são confrontados posteriormente, na análise do comportamento físico das amostras.

A presença de birrefringência em uma amostra indica uma organização ou ordem preferencial das moléculas/micelas em uma direção, ou seja, uma fase anisotrópica (fase líquido-cristalina). Situações em que não se observa birrefringência são associadas à fase isotrópica.

O valor das anisotropias ópticas é obtido diretamente das medidas dos índices de refração, utilizando-se a equação:

$$\Delta n = n_e - n_o \quad (4.1)$$

onde Δn é a anisotropia óptica, n_e ($n_{//}$), o índice de refração paralelo (n_e , associado ao raio extraordinário) e n_o (n_{\perp}), o índice de refração perpendicular (n_o , associado ao raio ordinário).

A anisotropia óptica, ou birrefringência óptica, está diretamente relacionada com o parâmetro de ordem orientacional molecular/micelar [18].

Os gráficos a seguir (Figuras 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5) mostram um estudo comparativo da variação da anisotropia óptica em função da temperatura. Foram selecionadas, na Tabela 4.1, soluções nas quais a concentração de surfactante permanece constante (30% APFO e 45% APFO), enquanto a concentração de sal varia. Percebe-se que a variação da concentração de cloreto de cézio (CsCl) e cloreto de cálcio (CaCl₂) determina uma variação na anisotropia, isto é, a birrefringência é dependente das concentrações de sal adicionado. Entretanto, as curvas não mostram claramente uma tendência de aumento da anisotropia com o aumento da concentração.

Fig.

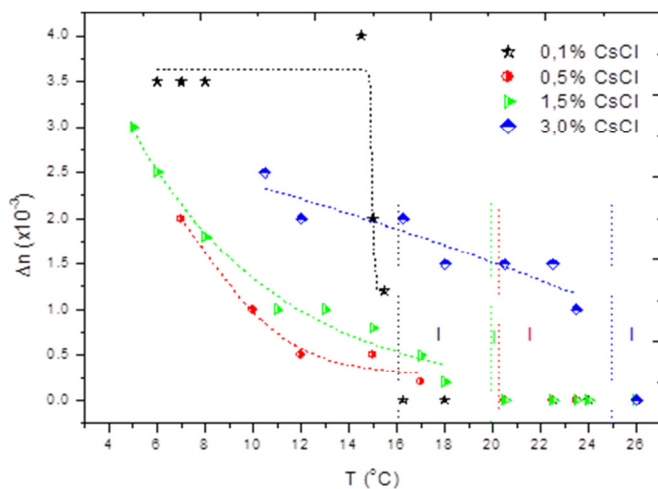


Fig. 4.2 – Anisotropias ópticas de amostras contendo 30% APFO e diferentes concentrações de CsCl em função da temperatura

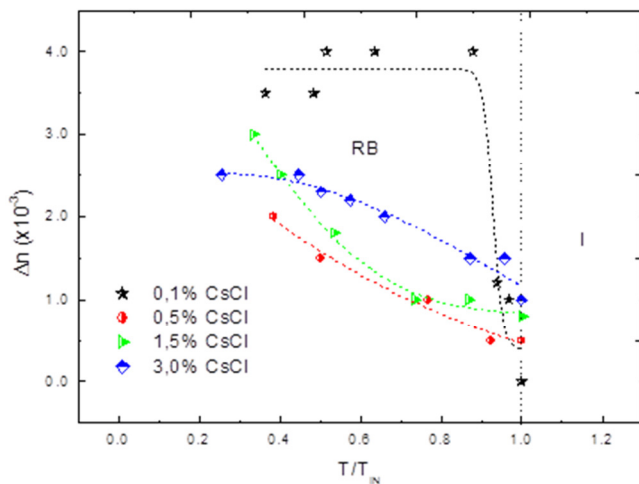


Fig. 4.3 - Anisotropias ópticas de amostras contendo 30% APFO e diferentes concentrações de CsCl, em função da temperatura reduzida. RB, fase líquido-cristalina, I, fase isotrópica.

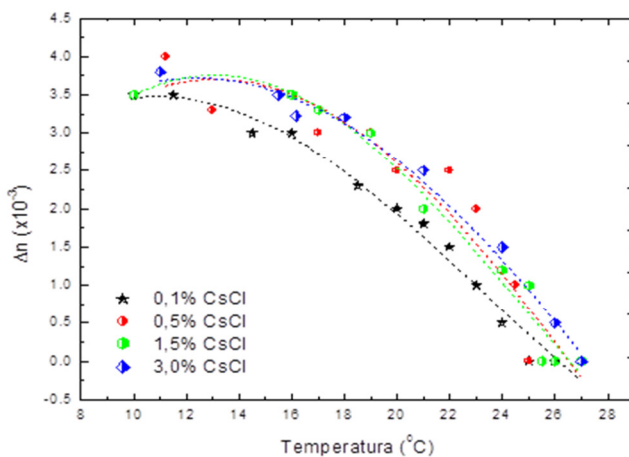


Fig. 4.4 – Anisotropias ópticas de amostras 45% APFO e diferentes concentrações de CsCl em função da temperatura.

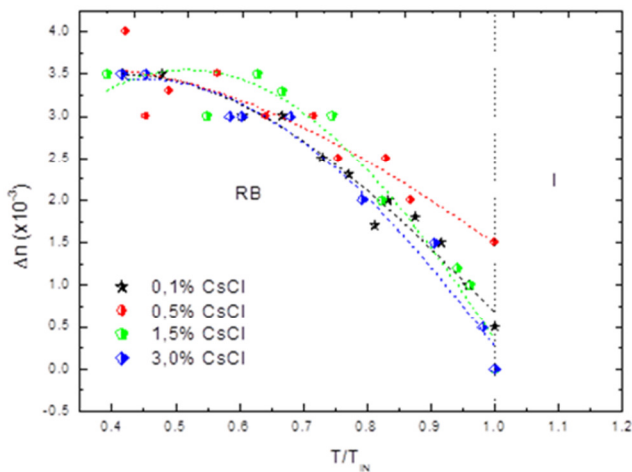


Fig. 4.5 – Anisotropias ópticas de amostras 45% APFO e diferentes concentrações de CsCl, em função da temperatura reduzida. RB, fase líquido-cristalina, I, fase isotrópica.

As anisotropias das amostras com 30% APFO mostram uma tendência de crescimento suave, com o decréscimo de temperatura. Além disso, para essas amostras, os valores da anisotropia também aumentam com o aumento da concentração de sal. Já para a amostra com menos sal e maior concentração proporcional de surfactante, observa-se um acréscimo abrupto de sua anisotropia, em um pequeno intervalo de temperaturas (Figura 4.6).

As curvas anisotrópicas para as amostras com CaCl_2 , durante tomada experimental em temperatura decrescente, mostram-se bastante diferentes entre si, conforme pode ser verificado nas Figuras 4.7 e 4.8.

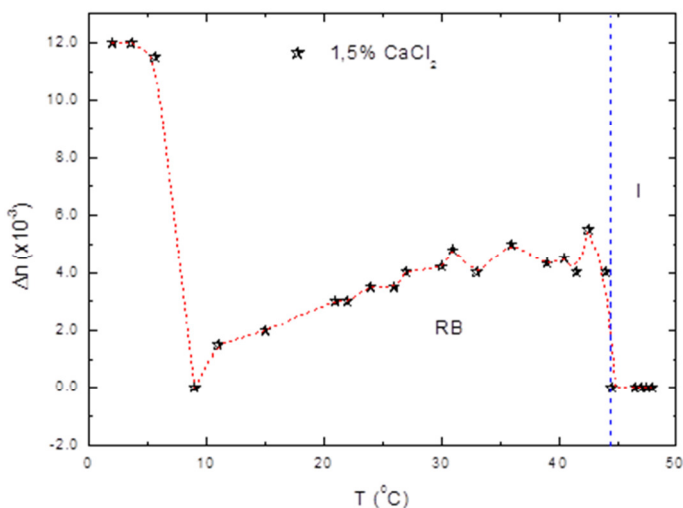


Fig. 4. 6– Anisotropia óptica de amostra 30% APFO e 1,5% CaCl_2 , em função da temperatura.

Observa-se, pelo gráfico da Figura 4.6, que a amostra com concentração 30% APFO e 1,5% CaCl_2 mostra duas variações abruptas na anisotropia óptica, uma ocorrendo na temperatura $T \approx 44^\circ \text{C}$ e a outra em $T \approx 7^\circ \text{C}$. O decréscimo de Δn com a diminuição da temperatura significa que os valores dos índices de refração paralelo e perpendicular (n_{\parallel} e n_{\perp}), estão aproximando-se entre si, tornando-se idênticos quando $\Delta n = 0$, em $T \approx 9,5^\circ \text{C}$. A curva de Δn versus T (Figura 4.6) claramente mostra comportamento anômalo de Δn com T , e este comportamento

deve ser atribuído ao efeito do sal cloreto de cálcio, que pode estar produzindo alterações estruturais dos agregados micelares na solução, e/ou outro tipo de efeito ainda a ser elucidado que não tem ligação com mudanças estruturais micelares. Outras técnicas de medidas serão necessárias para uma completa investigação das alterações que a adição de CaCl_2 produz na mistura de APFO e H_2O .

As amostras com concentrações maiores de 30 % de surfactante e com as mesmas concentrações de CaCl_2 apresentaram anisotropias ópticas e estão mostradas na Figura 4.7.

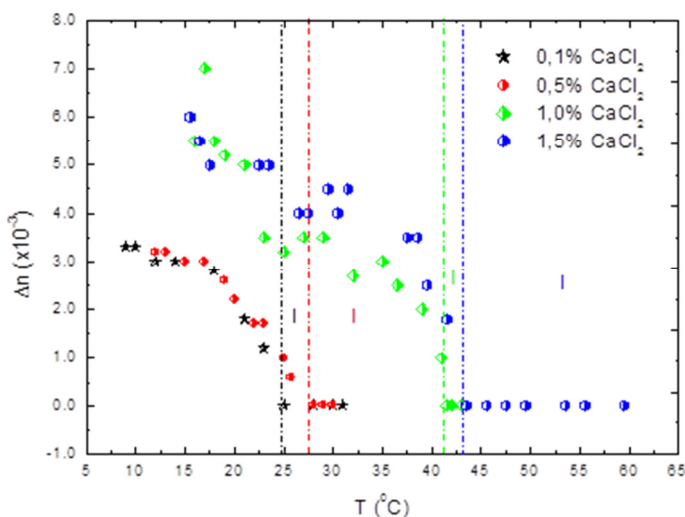


Fig. 4. 7– Anisotropias ópticas das amostras com 45% APFO e diferentes concentrações de CaCl_2 em função da temperatura

A série de amostras com concentrações 1,0%, 5,0%, 10%, 20% APFO e 0,1, 0,5 CaCl_2 não apresentou anisotropias, o que indica que não se formaram fases líquido-cristalinas no intervalo de temperatura estudado.

Observa-se ainda que as amostras que não apresentaram anisotropias apresentaram uma diferença relativa no índice de refração, como mostra a Figura 4.8.

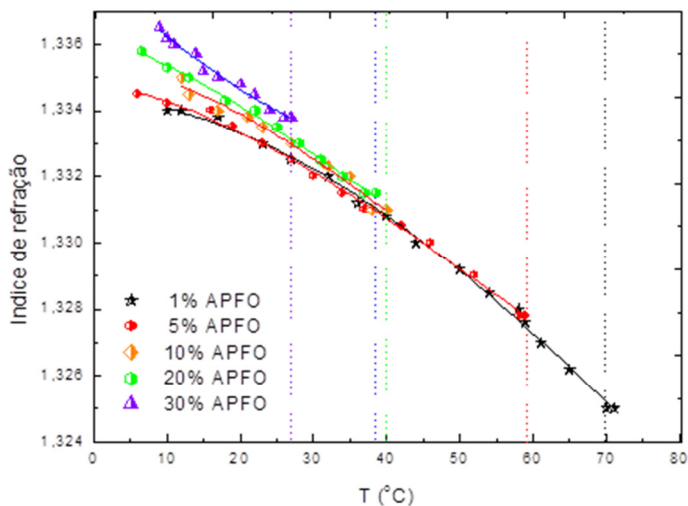


Fig. 4.8 – índice de refração de amostras com concentrações 1,0%, 5,0%, 10%, 20% e 30% APFO e 0,5% CaCl_2 em função da temperatura (linhas tracejadas indicam as temperaturas das transições de fases)

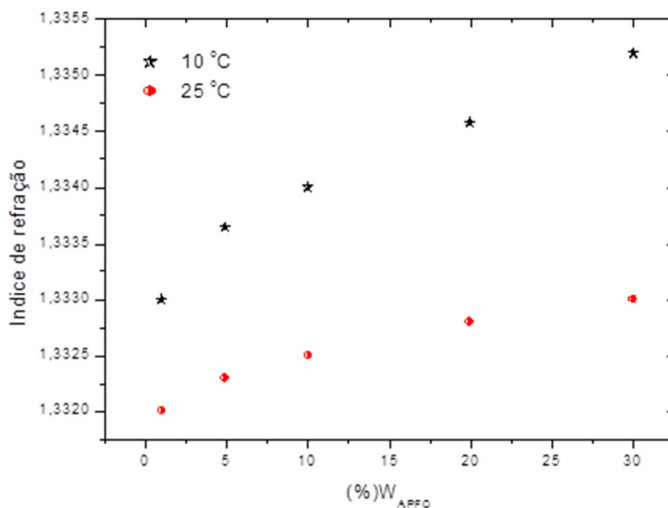


Fig. 4.9 – Índice de refração de amostras com 0,1% CaCl_2 em função da concentração 1%, 5%, 10%, 20% e 30% APFO, para duas temperaturas: 10 °C e 25 °C.

As Figuras 4.9 e 4.10 mostram a relação do índice de refração com a concentração de surfactante para duas temperaturas distintas ($T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$). Estes índices de refração mostram aumento para temperaturas mais elevadas, entretanto, mostram diferença muito pequena quando comparado entre às variações de concentrações de sal.

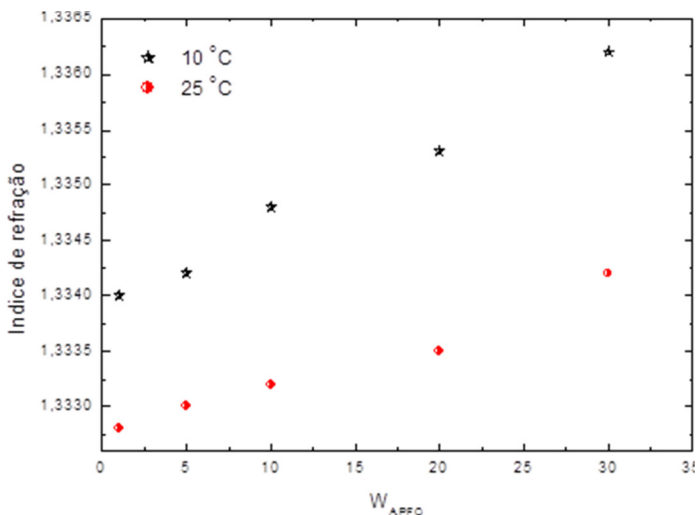


Fig. 4.10 – Índice de refração de amostras com 0,5% CaCl_2 em função da concentração 1%, 5%, 10%, 20% e 30% APFO para duas temperaturas: $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

As Figuras 4.11 e 4.12 mostram a dependência dos índices de refração com a temperatura para amostras com os sais CsCl e CaCl_2 , nas concentrações 45% APFO e 0,1% dos sais. Os dados plotados correspondem às medidas realizadas durante o processo de resfriamento das amostras a partir da fase isotrópica.

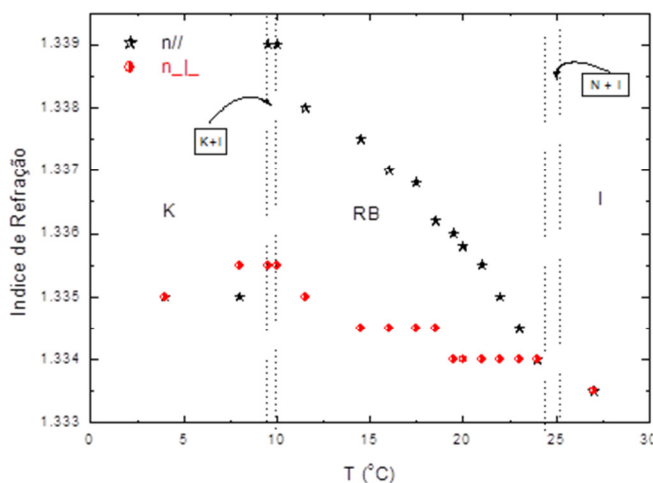


Fig. 4.11 – Índice de refração em função da temperatura de uma amostra com 45% APFO e 0,1% CsCl. I, fase isotrópica, RB, fase líquido-cristalina e K, fase sólida (cristalina).

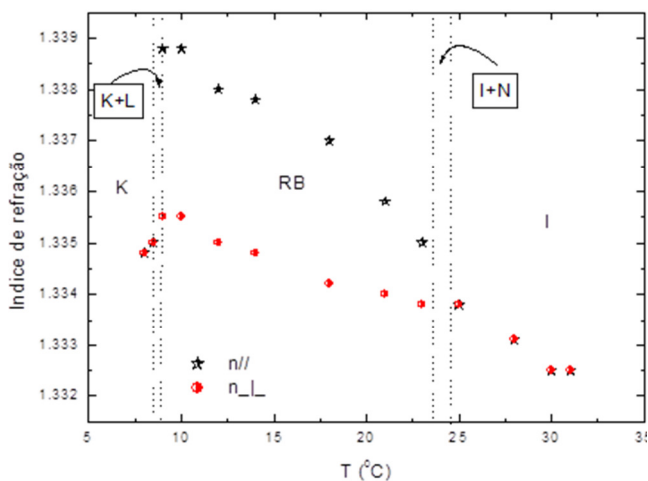


Fig. 4.12 – Índice de refração em função da temperatura de uma amostra com 45% APFO e 0,1% CaCl_2 . I, fase isotrópica, RB, fase líquido-cristalina e K, fase sólido (cristalina).

Os modelos que descrevem o comportamento dos índices de refração em relação à temperatura preveem uma dependência linear [53, 54] da grandeza com a temperatura.

$$\langle n^2 \rangle = \frac{1}{3} (n_{//}^2 + 2n_{\perp}^2) \quad (4.2)$$

Os gráficos das Figuras 4.13 e 4.14 mostram a dependência de $\langle n^2 \rangle$ com a temperatura, a partir das medidas obtidas neste trabalho, para as amostras compostas por 45% APFO e 0,1% CsCl e 45% APFO com 0,1% CaCl₂ respectivamente. Percebemos, assim, que nossas medidas estão de acordo com os modelos citados anteriormente. A partir dessa constatação, assumimos a hipótese de que os índices de refração, na região muito próxima à transição para a fase cristalina, podem ser obtidos pelo prolongamento do ajuste linear da curva $n \times T$ da fase lamelar. O parâmetro de ordem orientacional é máximo próximo da transição para a fase cristalina, ou seja, $S = 1$. Assim, próximo desta transição assumimos que $S \approx 1$, e utilizamos a equação (2.7) para estimar o valor de k . O valor de k é dependente de uma série de parâmetros, entretanto, o procedimento utilizado nos permite obter um valor aproximado. O cálculo realizado mostra um valor para k de aproximadamente $k \approx 93,5$ para a primeira amostra 45% APFO e 0,1% CsCl, $k \approx 106,7$ para a segunda 45% APFO 0,1% CaCl₂, e $k \approx 74,8$ para a terceira amostra 45% APFO 3 % CsCl. A Tabela 4.2 mostra os resultados dos cálculos de $(n_{//}^2 - n_{\perp}^2)$ e do valor aproximado de k .

Amostra	$n_{//}^2$	n_{\perp}^2	Δn^2	k
A45HCS0,1	1,7929	1,7822	0,010696	93,5
A45HCA0,1	1,7956	1,7862	0,009367	106,7
A45HCS3,0	1,7956	1,7822	0,013375	74,8

Tab. 4.2 – Resultados dos cálculos para $(n_{//}^2 - n_{\perp}^2)$, Δn^2 e k .

Com os valores obtidos para k , calculam-se os valores de S em função de T e T_{IN} . Os valores dos parâmetros de ordem orientacional

determinados por este método estão mostrados nos gráficos das Figuras 4.15 a 4.20.

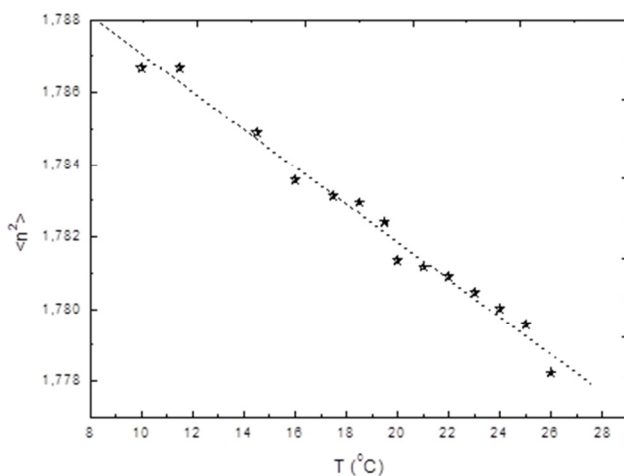


Fig. 4.13 – Curva linearizada de $\langle n^2 \rangle$ (índice de refração) em função da temperatura de uma amostra com 45% APFO e 0,1% CsCl.

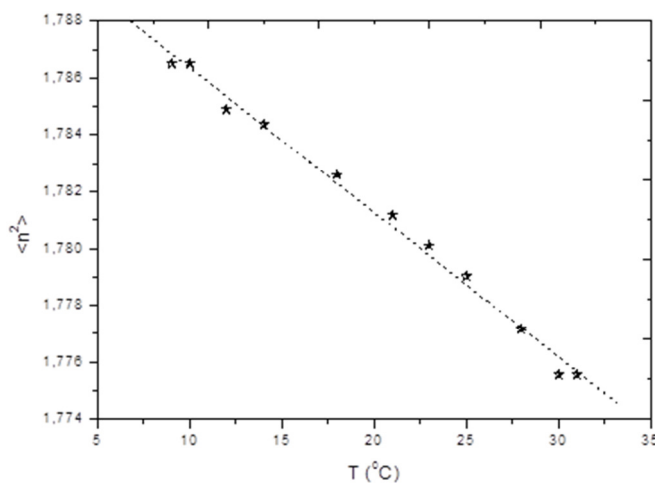


Fig. 4.14 – Curva linearizada de $\langle n^2 \rangle$ (índice de refração) em função da temperatura de uma amostra com 45% APFO e 0,1% CaCl₂.

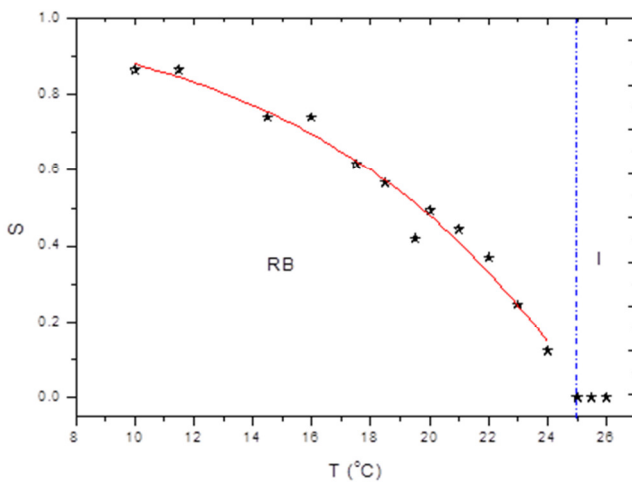


Fig. 4.15 – Dependência do parâmetro de ordem orientacional com a temperatura para amostra com 45% APFO e 0,1% CsCl

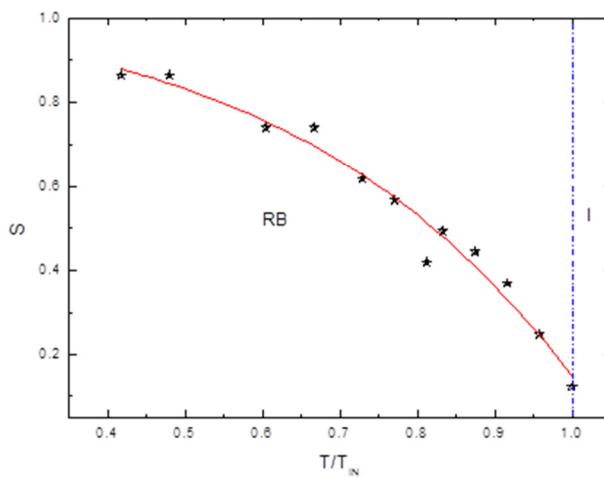


Fig. 4.16 – Dependência de parâmetro de ordem orientacional com T/T_{IN} de amostra com 45% APFO e 0,1% CsCl.

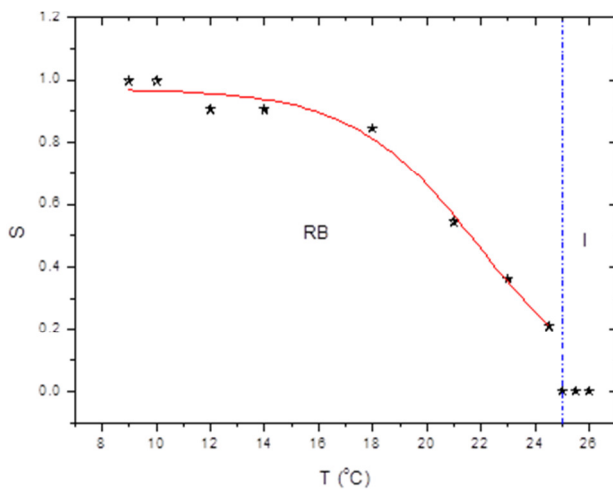


Fig. 4.17 – Dependência de parâmetro de ordem orientacional com a temperatura de amostra com 45% APFO e 0,1% CaCl_2

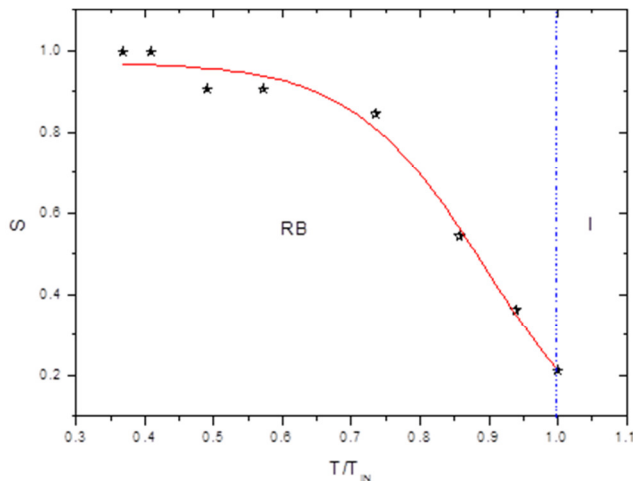


Fig. 4.18 – Dependência de parâmetro de ordem orientacional com T/T_{IN} de amostra com 45% APFO e 0,1% CaCl_2 .

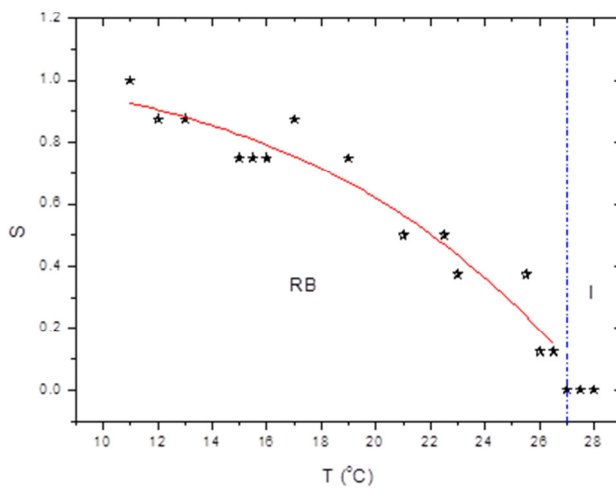


Fig. 4.19 – Dependência de parâmetro de ordem orientacional com a temperatura de amostra com 45% APFO e 3 % CsCl

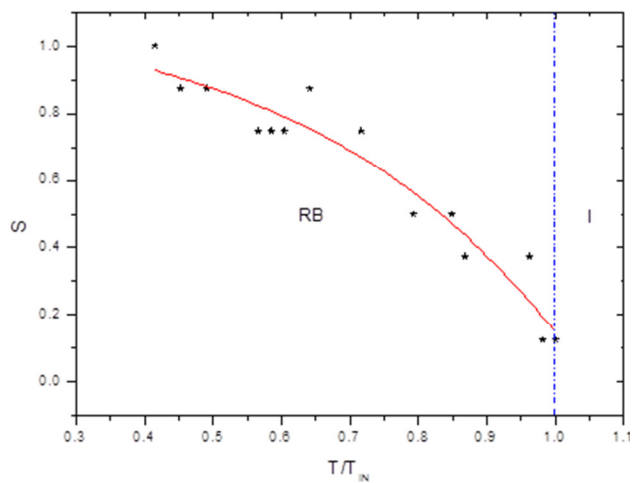


Fig. 4.20 – Dependência de parâmetro de ordem orientacional com T/T_{IN} de amostra com 45% APFO e 3 % CsCl.

Na transição de fases (45% APFO e 0,1% CsCl), da fase isotrópica para a fase nemática, quando a fase isotrópica desaparece, o parâmetro de ordem orientacional S é aproximadamente igual a 0,110 ($S = 0,110$), valor este bem abaixo do previsto pela teoria de Mayer – Saupe (MS), onde $S \approx 0,429$ na transição. Entretanto, valores baixos de S foram encontrados em outras misturas ternárias com o mesmo surfactante em solução aquosa e outros sais eletrolíticos monovalentes, como o cloreto de amônio (NH_4Cl) [55], de modo que os resultados obtidos aqui não são surpreendentes, e sim esperados, pois verificamos a possibilidade de que a teoria de MS não se aplica a cristais líquidos micelares formados por surfactantes aniônicos e sais monovalentes fortes. Já a amostra contendo CaCl_2 apresenta um parâmetro de ordem S um pouco maior, embora também abaixo do valor proposto para a transição isotrópico/nemático previsto pela teoria de MS, sendo igual a $S \approx 0,213$.

O gráfico da Figura 4.21 representa dados obtidos no refratômetro de Abbe e possui combinação de 45% APFO, 1% de cloreto de cálcio e 54% de H_2O . Observa-se, no gráfico da figura, que há quatro regiões distintas, como descrito a seguir. A primeira inicia na temperatura máxima mostrada e finaliza em $41,5^\circ$, correspondendo à fase isotrópica (I). A segunda se encontra no intervalo entre $41,5^\circ$ e 41°C , correspondendo a duas fases coexistindo simultaneamente, a isotrópica e nemática (I+N). Na terceira região ocorrem duas fases homogêneas micelares, nemática (N) e lamelar (L). Devido a dificuldade para perceber o momento exato da transição nemática (N) para lamelar (L), por ser uma transição de segunda ordem (a transição de segunda ordem muda gradativamente sem que haja um ponto bem definido na transição), chamaremos a terceira região entre 41° e 16° , de fase líquido-cristalina (RB). A quarta região está compreendida entre 16° e 15° e traz a presença concomitante da fase lamelar com início de cristalização (L+K). A quinta região, de 15°C a $10,3^\circ\text{C}$ corresponde à fase cristalina (K).

Várias das amostras contendo cloreto de cálcio, citadas e analisadas neste trabalho, ao contrário da amostra da Figura 4.21, não mostram regiões em que se possa identificar organização preferencial molecular/micelar. Como o Cloreto de Cálcio é um sal bivalente, buscamos fazer uma comparação de composições com sal monovalente e verificar quais seriam as possíveis diferenças visuais. Assim, analisamos a amostra A45HCs1,0, que possui a composição de 45% de

APFO, 1% de CsCl e 54% de H₂O, e cujos resultados estão mostrados e discutidos a seguir.

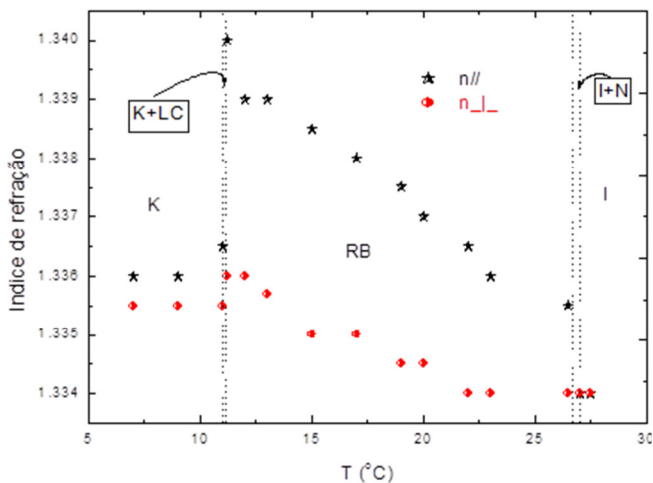


Fig. 4.21 – Índice de refração em função da temperatura de uma amostra com 45% APFO e 1,0% CsCl e suas respectivas transições de fase.

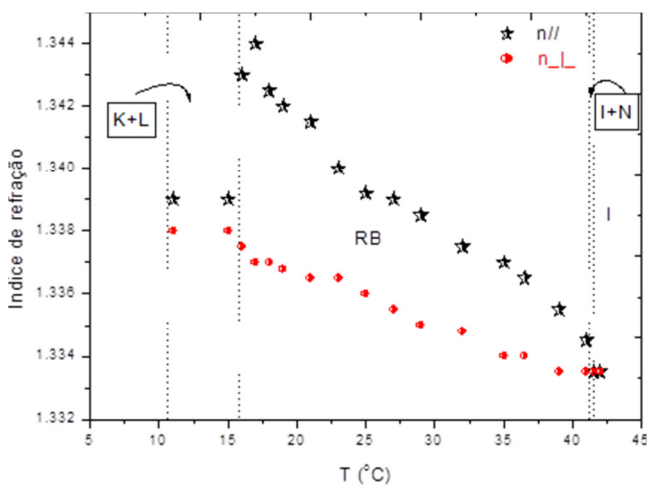


Fig. 4.22 – Índice de refração em função da temperatura de uma amostra com 45% APFO e 1,0% CaCl₂, e respectivas transições de fase

O gráfico da Figura 4.21 representa os índices de refração da amostra A45HCs1,0 (45% de APFO, 1% de CsCl e 54% de H₂O) e mostra as transições de fases em uma varredura com variação decrescente de temperatura. A fase isotrópica ocorre de 29^oC a 27^oC. De 27^oC a 26,5^oC há a presença concomitante das fases isotrópica e nemática. De 26,5^oC a 11^oC mostra-se a fase LC. De 11^oC a 10,4^oC observa-se o início da fase cristalina, com a presença de duas fases, lamelar e cristalina. Abaixo de 10,4^oC observa-se a gradual cristalização até 7,5^oC. Em 7,5^oC toda a amostra está cristalizada.

Para as duas amostras relatadas, verificou-se que a composição com cloreto de Césio mostrou transições de fases mais bem definidas, na técnica de observação direta. Os dados mostram também que para esse sal as temperaturas de início da fase nemática e de transição da fase lamelar para a cristalização foram menores. O início da cristalização foi em 11^oC para a composição com CsCl e de 16^oC para a composição com cloreto de cálcio (CaCl₂).

A partir de então, iniciamos análises com outras composições para verificar se o comportamento seguiria uma tendência semelhante na evolução da variação decrescente da temperatura durante as transições de fases.

Iniciou-se com a amostra contendo 30% de APFO 0,1% CaCl₂ e 69,9% de H₂O, (Figura 4.23), e observou-se que não houve, durante a varredura decrescente da temperatura, qualquer região que apresentasse maior organização micelar, ou seja, não houve a presença da fase nemática nem lamelar. Isto é, não houve a formação de fases micelares líquido-cristalinas.

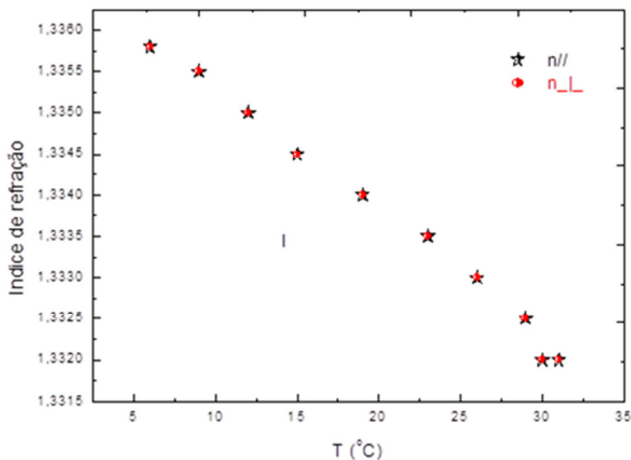


Fig. 4. 23 Índice de refração em função da temperatura de uma amostra com 30% APFO, 69,9% H₂O e 0,1% CaCl₂.

Durante o resfriamento da amostra, esta evolui diretamente da fase isotrópica para a fase sólida, com a cristalização ocorrendo em 4,5 °C.

Verificamos outras amostras da série 30% APFO, 0,5%, 1,0%, 1,5% e 3,0% CaCl₂ (Figuras 4.24, 4.25, 4.26) e somente a amostra com 1,5% CaCl₂ apresentou birrefringência, indicando ordenação molecular/micelar.

Na visualização direta da amostra da Figura 4.24, verificou-se, à temperatura de 7,8 °C, uma coloração amarelo forte. A coloração passou a um amarelo fraco em 6,9 °C, indicando mudança de estrutura. Em 6,6 °C observou-se coexistência de três estruturas diferentes: no fundo, um amarelo forte (indicando a presença de fase lamelar); na região central, um amarelo tênue; sob o menisco, uma coloração indicando o início da cristalização. De 5,8 °C a 4,3 °C houve a presença de duas texturas coexistindo, indicando fases lamelar e cristalina.

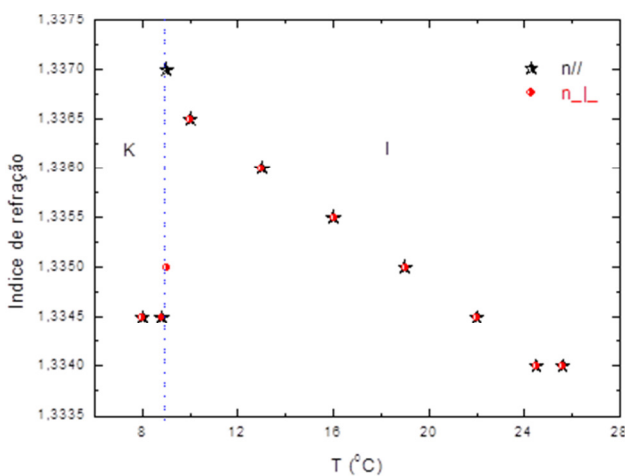


Fig. 4.24 – Índice de refração em função da temperatura de uma amostra com 30% APFO, 69,5% H₂O e 0,5% CaCl₂.

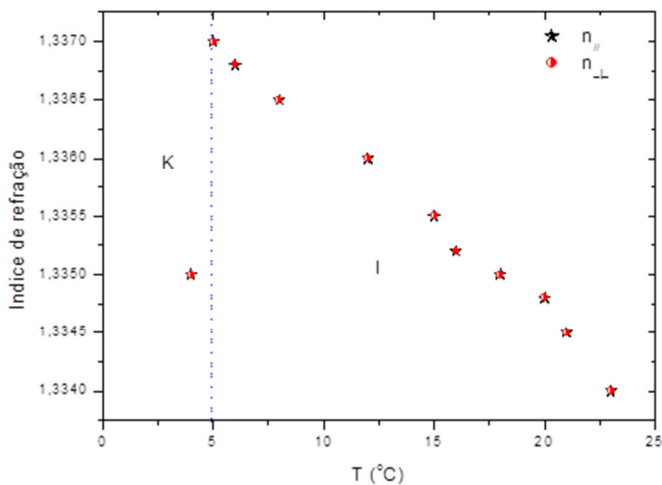


Fig. 4.25 – Índice de refração em função da temperatura de uma amostra com 30% APFO, 69,0% H₂O e 1,0% CaCl₂.

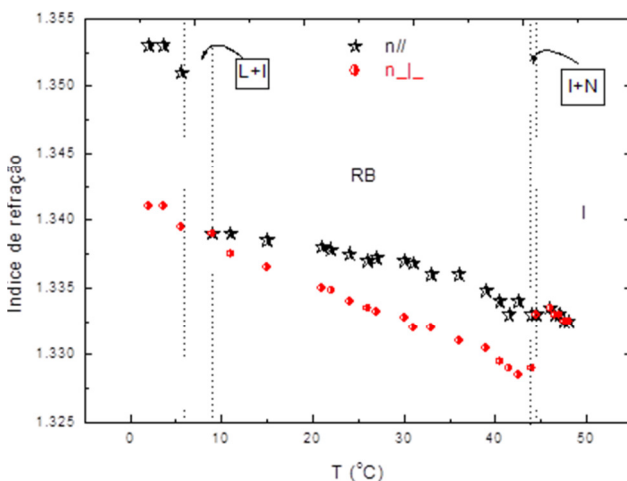


Fig. 4.26 – Índice de refração em função da temperatura de uma amostra com 30% APFO, 68,5% H₂O e 1,5% CaCl₂.

Na visualização direta da amostra da Figura 4.25 verificou-se, a 7,1 °C, uma coloração acentuada nas bordas do tubo e, a 6,4 °C, início de cristalização na interface do menisco. A 5,2 °C, a textura da amostra sugeriu a presença de uma grande parte de líquido em fase isotrópica e uma pequena parte em amarelo forte, que poderia ser interpretada como coexistência de fases isotrópica e cristalina, ou, ainda, como precipitado.

Como descrito, nas amostras das Figuras 4.24 e 4.25 registrou-se mudança de coloração, à medida que a temperatura variava. Em princípio, isso indicaria mudanças de fase ou orientação micelar. Entretanto, os dados obtidos no refratômetro de Abbe, que aparecem nos gráficos, mostram perfeitamente o não surgimento de birrefringência nessas amostras. De acordo com a teoria, isto indica que não ocorreram planos líquido-cristalinos micelares ordenados, porém, será visto na Seção 4.2.3, para essas mesmas amostras, a análise dos resultados de transmitância óptica indicam existência de organização micelar.

A amostra com concentração 30% APFO e 3,0 % CaCl₂ não solubilizou na temperatura próximo à temperatura ambiente e, assim, não foram possíveis os estudos com esta amostra.

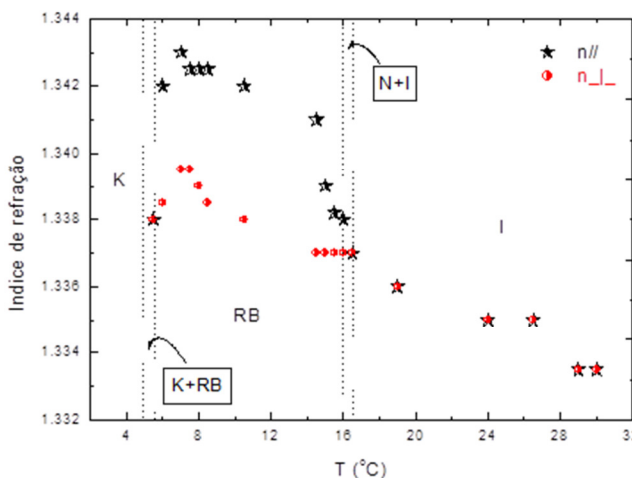


Fig. 4.27 – Índice de refração em função da temperatura de uma amostra com 30% APFO, 69,9% H₂O, 0,1% CsCl.

Na amostra A30HCsCl 0,1 (30% APFO, 0,1% CsCl, 69,9% H₂O), verificou-se que na varredura decrescente da temperatura houve mudança de fases (figura 4.27). De 29^oC a 17^oC observou-se ausência de qualquer forma de alinhamento, isto é, somente fase isotrópica. De 17^oC a 16,5^oC, observou-se o início da fase nemática. De 16,5^oC a 6,8^oC observou-se a fase lamelar uniforme. De 6,8^oC a 6,2^oC, houve a presença de duas fases, lamelar e cristalina, indicando o início da cristalização. De 6,2^oC a 5,3^oC observou-se a gradual cristalização da amostra.

Desta série de amostras com concentração 30% APFO, é possível comparar o comportamento apresentado pelas amostras A30HCCaCl₂ 0,1, (30% APFO, 69,9% H₂O e 0,1% CaCl₂) e A30HCsCl 0,1 (30% APFO, 69,9% H₂O e 0,1% CsCl). Na amostra A30HCCaCl₂ 0,1 da Figura 4.24, observou-se que não houve, durante a diminuição da temperatura, qualquer região que apresentasse maior organização micelar. Já a amostra A30HCsCl 0,1, Figura 4.27, apresentou diferentes texturas ao longo da variação de temperatura. Nos registros da visualização de textura, verificou-se que novamente a combinação com CsCl mostrou-se mais definida que a combinação com CaCl₂.

Verifica-se, a partir das análises realizadas, que a redução de concentração do surfactante e do sal influencia nas transições de fases com a temperatura. A forma como isso ocorre não fica clara em alguns

casos estudados, especialmente nas amostras com CaCl_2 . A partir desta verificação, voltamos mais atenção às combinações com o CaCl_2 .

Verificamos composições em faixas de alta e baixa concentração de surfactante e sal CaCl_2 , como A1H CaCl_2 0,1 (1,0% APFO 0,1% CaCl_2 e 98,9% H_2O) e A45H CaCl_2 5,0 (45% APFO, 5% CaCl_2 e 50% H_2O).

Na primeira amostra da série, não foi verificada preferência de ordem, na análise dos dados obtidos no refratômetro de Abbe. Foram observadas mudanças na coloração da amostra, quando observada sob efeito de luz monocromática entre polarizadores. A textura mostrou aparência de fase isotrópica na parte superior e uma região abaixo, com tonalidade amarelo pálido, com opacidade, contudo ainda translúcido. Esta situação ocorreu à temperatura de 21,2 °C. Aos 19,3 °C observou-se a mesma situação descrita acima, mais a presença de uma região com coloração bastante intensa no fundo do tubo de teste, o que sugeria ser precipitado. Esta configuração continuou na redução de temperatura até 7,6 °C. O gráfico da Figura 4.28 mostra os dados obtidos no refratômetro de Abbe. A curva não mostra região anisotrópica.

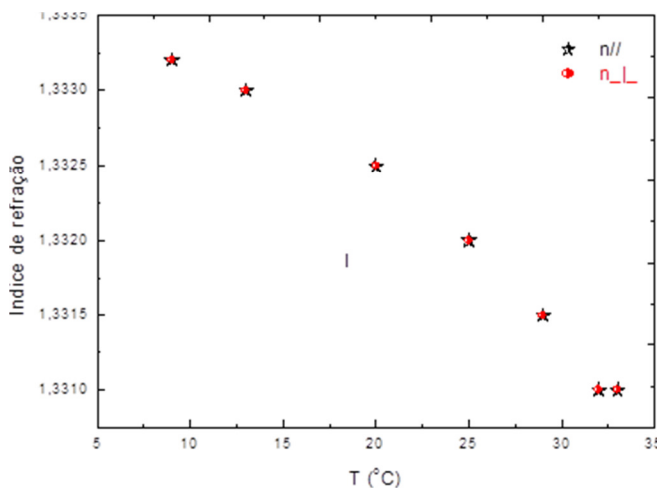


Fig. 4.28 – Índice de refração em função da temperatura de uma amostra com 1,0% APFO, 98,9% H_2O , 0,1% CaCl_2 .

A amostra seguinte da série, A45H CaCl_2 5,0, não apresentou solubilização até a temperatura de 50 °C. Por esta razão foi suspensa

temporariamente a continuidade das investigações com essa concentração.

Como houve várias amostras que não apresentavam solubilização à temperatura ambiente ou próxima, buscamos verificar qual seria a temperatura de solubilização e quais seriam as concentrações que possibilitariam a solubilização.

Testamos então as amostras A5H CaCl_2 3,0 (5% APFO 3,0% CaCl_2 e 92,0% H_2O), A10H CaCl_2 3,0 (10% APFO 3,0% CaCl_2 e 87,0% H_2O), A20H CaCl_2 3,0 (20% APFO 3,0% CaCl_2 e 77,0% H_2O), A30H CaCl_2 3,0 (30% APFO 3,0% CaCl_2 e 67,0% H_2O), A45H CaCl_2 3,0, A45H CaCl_2 2,0 (45% APFO 2,0% CaCl_2 e 53,0% H_2O), A60H CaCl_2 0,1 (60% APFO 0,1% CaCl_2 e 39,9% H_2O) e A60H CaCl_2 1,0 (60% APFO 1,0% CaCl_2 e 39,0% H_2O). Verificou-se que todas estas soluções somente estariam solubilizadas a uma temperatura entre 70 $^{\circ}\text{C}$ e 90 $^{\circ}\text{C}$. Como essas concentrações não propiciariam investigação para a faixa de temperatura próxima da ambiente, que era o objetivo, foram feitas apenas algumas medidas e gráficos, para analisar as curvas. Exemplos desse levantamento são mostrados para as amostras A60H CaCl_2 1,0 e A60H CaCl_2 0,1.

O primeiro composto contém 60,0% APFO, 1,0% CaCl_2 e 39,0% H_2O . O Gráfico 4.29 mostra os dados e a curva da varredura de temperatura decrescente e as suas respectivas transições de fases. Após seu resfriamento, observa-se, com visão normal, fora do sistema óptico experimental, a presença de duas fases distintas. As duas fases mostravam densidades diferentes, a parte inferior da amostra tendo um aspecto gelatinoso, enquanto a parte superior, tendo um aspecto menos denso e mais transparente.

O segundo composto ternário é formado por 60,0% APFO 0,1% CaCl_2 e 39,9% H_2O e apresenta semelhança com o anterior. Sua solubilização ocorre somente a 78 $^{\circ}\text{C}$. O gráfico da Figura 4.30 mostra a curva com os dados obtidos com o refratômetro Abbe.

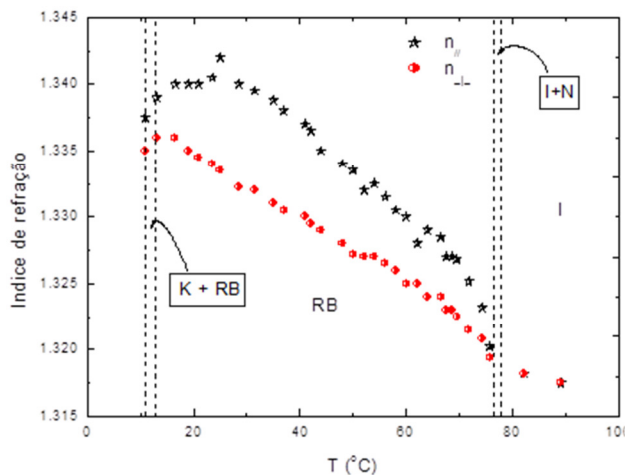


Fig. 4.29 – Índice de refração em função da temperatura de uma amostra com 60,0% APFO, 39,0% H_2O , 1,0% CaCl_2 .

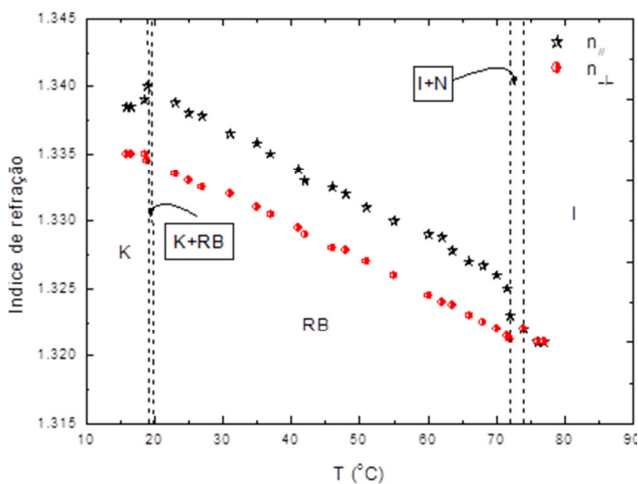


Fig. 4.30 – Índice de refração em função da temperatura de uma amostra com 60,0% APFO, 39,9% H_2O , 0,1% CaCl_2 .

Das concentrações 45% APFO e CaCl_2 , as amostras que solubilizaram próximo à temperatura ambiente foram as de concentração 0,1, 0,5 e 1,0 e 1,5% CaCl_2 . Os gráficos de suas anisotropias ópticas em relação à temperatura estão mostrados na Figura 4.31. Entre as curvas, a

que apresentou maior valor de anisotropia foi a solução com maior concentração de CaCl_2 .

As concentrações ternárias APFO, H_2O e CaCl_2 com solubilidade acima da temperatura ambiente analisadas pelas medidas de índice de refração, foram as compostas por 60% APFO, 0,1%, 0,5% e 1% CaCl_2 . O gráfico da Figura 4.32 mostra suas anisotropias.

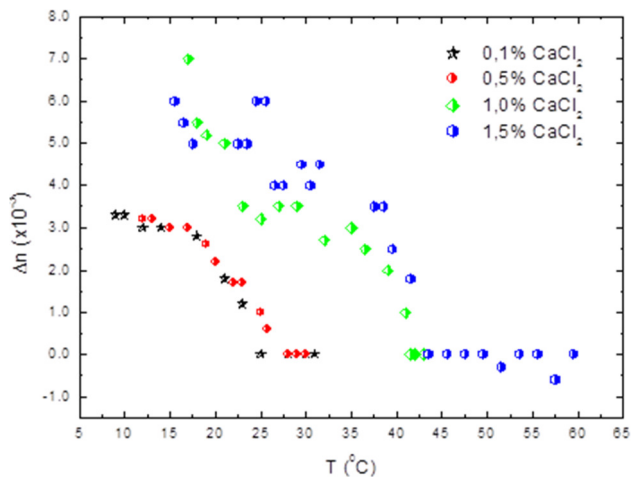


Fig. 4.31 – Anisotropias ópticas de amostras com concentração 45% APFO, 0,1%, 0,5%, 1,0%, 1,5% CaCl_2 , em função da temperatura.

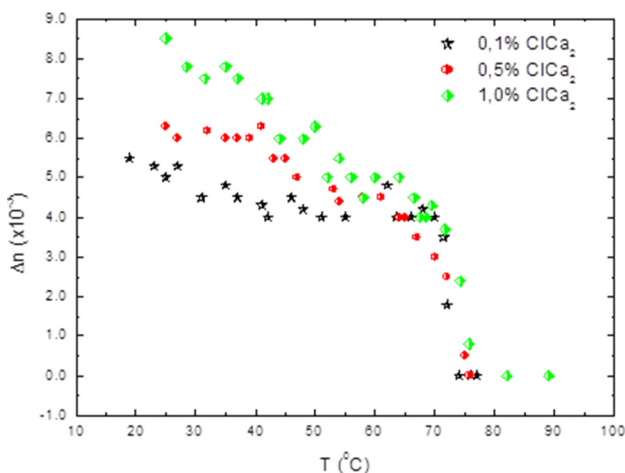


Fig. 4.32 – Anisotropias ópticas de amostras com concentração 60% APFO e 0,1%, 0,5% , 1,0% CaCl_2 , em função da temperatura.

4.2 TRANSMITÂNCIA ÓPTICA

Os resultados experimentais obtidos com as medidas de transmitância óptica com luz laser, em amostras com sais do cloreto de Césio (CsCl) adicionados ao sistema binário de APFO e água, são apresentados e discutidos nesta seção.

Os dados obtidos com a técnica transmitância óptica com luz laser para a amostra A30HCs0,1 (30,0 % APFO, 69,9 % H_2O e 0,1 % CsCl) mostram, como se pode ver no gráfico da Figura 4.33, apenas sinais correspondentes a ruídos, ou seja, não mostram indícios de curvas características de transmitância relativa de luz, pois como a amostra está entre polarizadores cruzados e esta não apresenta traços de organização micelar, há necessariamente um bloqueio à transmitância, como se esperava. Este resultado não apresenta concordância com os dados do gráfico da Figura 4.34, que claramente mostra valores distintos de $n_{//}$ e n_{\perp} , ou seja, mostra anisotropia óptica na mesma amostra. Uma explicação possível desta aparente discrepância está relacionada com o caminho óptico, isto é, a distância que a luz percorre ao atravessar as amostras nos dois experimentos: no experimento com transmitância óptica, a luz passa através da amostra (caminho óptico) fazendo um

percurso muito maior quando comparado com o percurso que a luz faz ao passar pela amostra contida entre os prismas no experimento com refratometria Abbe. Neste caso, a amostra fica comprimida (filme) entre os prismas, onde a separação entre eles é da ordem de microns, entre 1 e 6 μm , medidos com espaçadores de precisão. Nas células usadas para medidas de transmissão, os volumes das amostras são levados em consideração, pois são relativamente muito grandes quando comparado com os volumes das amostras nos experimentos com refratometria Abbe. Assim, enquanto no refratômetro de Abbe as amostras formavam películas, cujas moléculas/micelas aniônicas do surfactante APFO podem interagir fortemente com as paredes de vidro (efeito de parede), adquirindo um grau de orientação molecular/micelar médio espontâneo não nulo, nas células para transmitâncias, as interações moleculares/micelares do surfactante com as paredes de vidro são insignificantes, não sendo suficientes para induzir qualquer grau de ordem orientacional na amostra. As micelas/moléculas muito próximas das paredes do recipiente podem orientar-se pelo “efeito de parede” entretanto, tomando todo o volume da amostra, à medida que as micelas/moléculas estão mais afastadas das paredes, a orientação espontânea desaparece, predominando a isotropia micelar ou molecular em grande parte do volume da amostra, principalmente na região central.

Na análise de transmitância para a amostra A30HCl_2 0,1 (30 % APFO, 69,9 % H_2O e 0,1 % CaCl_2), Figura 4.35, foi observado que também aparecem apenas dados bastante próximos de zero, sugerindo ruídos captados pelo sistema, estando de acordo com o esperado.

A análise dos dados da amostra A30HCl_2 0,5 (30% APFO, 69,5% H_2O e 0,5% CaCl_2), plotados no gráfico da Figura 4.36, mostra uma região com organização micelar, o que indicaria algum tipo de grau de ordem orientacional. Este indício está em desacordo com o comportamento dos índices de refração com a temperatura, mostrados na Figura 4.24. Nesse gráfico, percebe-se a ausência de anisotropia, o que mostra que há apenas fase isotrópica.

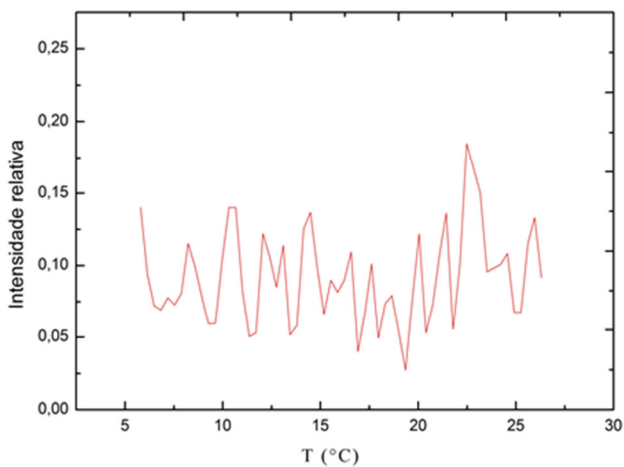


Fig. 4.33 – Transmitância óptica em função da temperatura. Amostra com concentração 30 % APFO, 0,1 % CsCl, 69,9 % H₂O

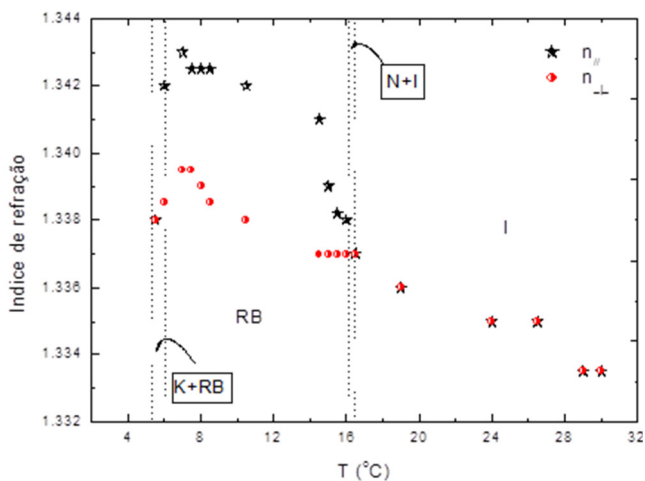


Fig. 4.34 – Índice de refração em função da temperatura. Amostra com 30 % APFO, 69,9 % H₂O, 0,1 % CsCl.

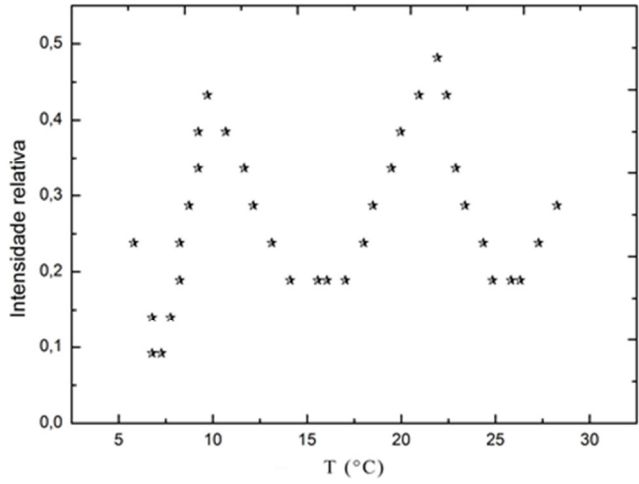


Fig. 4.35 – Transmitância óptica em função da temperatura. Amostra com concentração 30 % APFO, 0,1 % CaCl_2 , 69,9 % H_2O

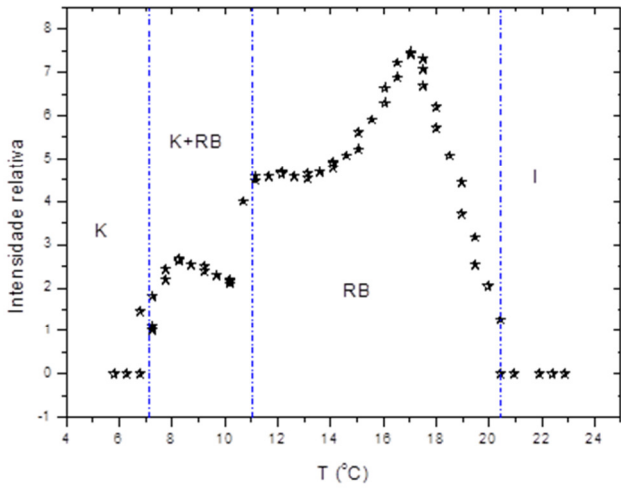


Fig. 4.36 – Transmitância óptica em função da temperatura. Amostra com concentração 30 % APFO, 0,5 % CaCl_2 e 69,5 % H_2O .

Lembramos que, para essas duas amostras com CaCl_2 , citamos anteriormente a discordância entre os resultados com visualização direta e as medidas com índices de refração. Enquanto a ausência de anisotropia óptica indicava a existência apenas de fase isotrópica, a visualização direta mostrava alterações nas texturas ópticas.

As amostras com 45% surfactante e 0,1; 0,5; 1,0% de CaCl_2 apresentaram curvas de intensidades relativas que confirmam os dados obtidos no refratômetro de Abbe, conforme pode ser observado nos gráficos das Figuras 4.37, 4.38 e 4.39. Ambos os métodos, refratometria e transmitância óptica, mostram a existência de algum grau de ordem orientacional médio espontâneo, para essas amostras.

Observou-se que a maneira de fazer as medidas de transmitâncias ópticas pode influenciar no parâmetro de ordem das amostras submetidas a medidas de transmitâncias com feixe de luz laser. Foram realizadas várias medidas modificando o tempo de equilíbrio de temperatura durante sua redução. Nas várias medidas, reduzia-se a temperatura aguardando tempos diferentes para equilibrar a temperatura em cada passo de medida. Por exemplo, na primeira varredura, fez-se a redução de temperatura de forma mais lenta e, conseqüentemente, as medidas da intensidade também evoluíram de forma mais lenta. Isso permitiu que a temperatura, em cada ponto de medida, já estivesse em equilíbrio no momento em que a leitura era realizada pelo sistema automático.

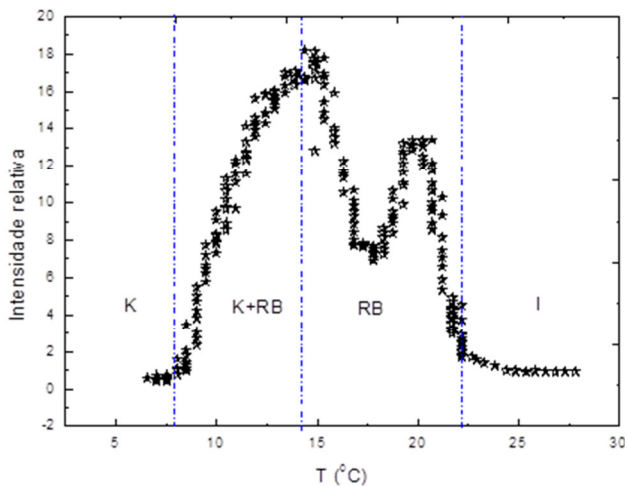


Fig. 4.37 – Transmittância óptica em função da temperatura. Amostra com concentração 45 % APFO, 0,1 % CaCl_2 e 54,9 % H_2O .

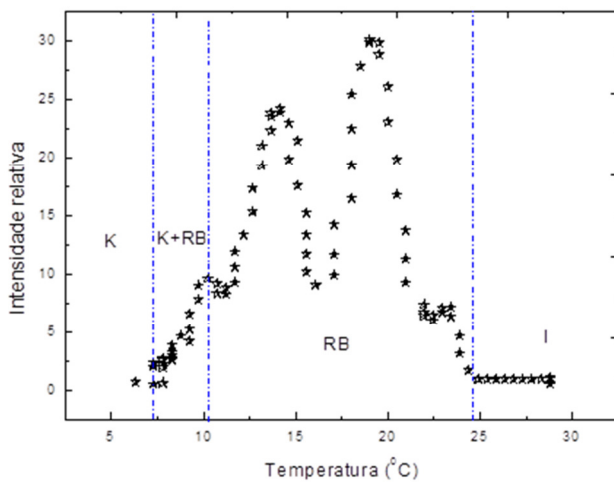


Fig. 4.38 – Transmittância óptica em função da temperatura. Amostra com concentração 45 % APFO, 0,5 % CaCl_2 e 54,5 % H_2O .

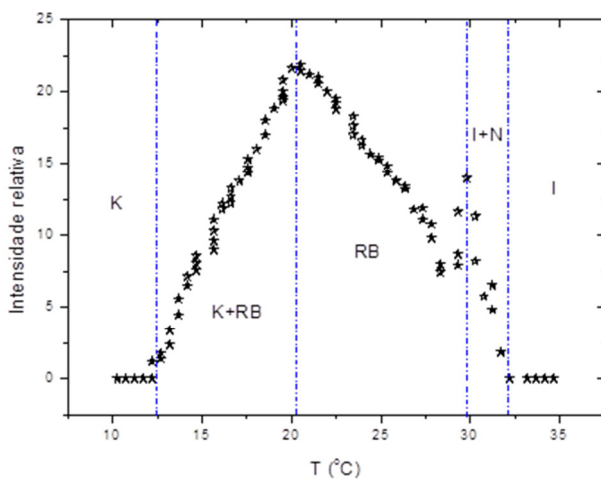


Fig. 4.39 – Transmitância óptica em função da temperatura. Amostra com concentração 45 % APFO, 1,0 % CaCl_2 e 54 % H_2O

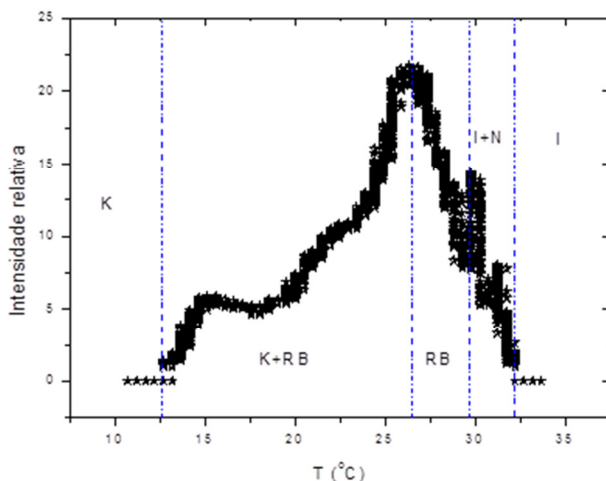


Fig. 4.40 – Transmitância óptica em função da temperatura. Amostra com concentração 45 % APFO, 1,0 % CaCl_2 , 54 % H_2O . As medidas foram tomadas a cada 0,5s.

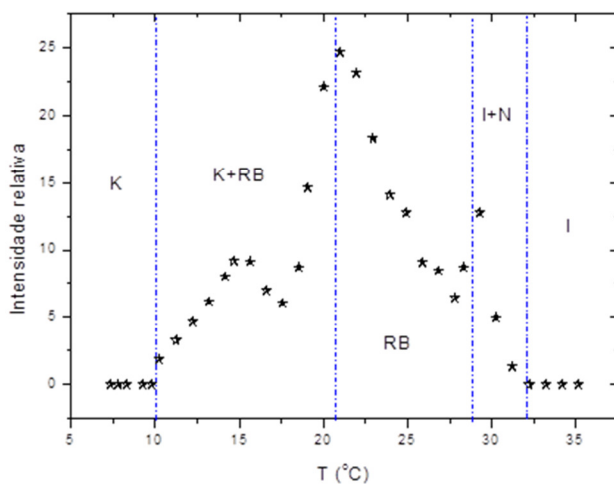


Fig. 4.41 – Transmitância óptica em função da temperatura. Amostra com concentração 45 % APFO, 1,0 % CaCl₂, 54 % H₂O. As medidas foram tomadas a cada 2 min.

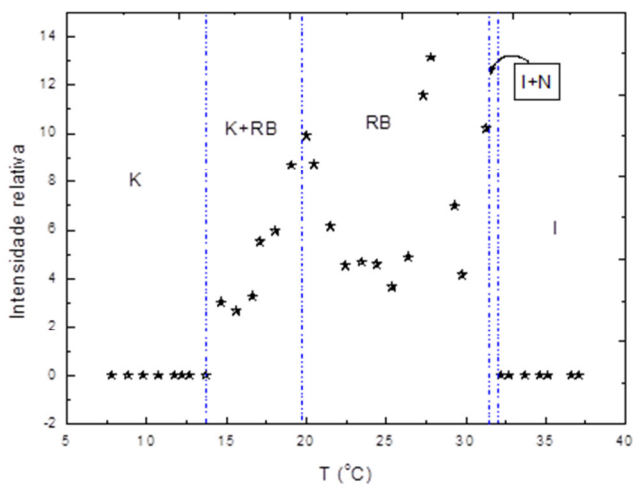


Fig. 4.42 – Transmitância óptica em função da temperatura. Amostra com concentração 45 % APFO, 1,0 % CaCl₂, 54 % H₂O. As medidas foram tomadas a cada 5 min.

As várias curvas levantadas com as mesmas amostras, utilizando-se intervalos de tempo diferentes para as medidas, são mostradas nas Figuras 4.40, 4.41 e 4.42. As curvas referentes a intervalos de tempo maiores mostram que as amostras atingiram um maior grau de organização.

As Figuras 4.43, 4.44, 4.45 e 4.46 mostram as curvas com dados obtidos nas transmitâncias ópticas das amostras 33, 34, 35 e 36, Tabela 4.1 com 6% APFO e com 2%, 3%, 4% e 5% de CsCl, respectivamente. Pode-se verificar, durante as discussões deste trabalho, que os resultados das análises realizadas com transmitâncias ópticas para estas amostras também apresentam concordância com outras análises, como refratometria, microscopia óptica, turbidez e viscosidade.

Na Figura 4.43, observa-se a curva com os valores de transmitância óptica em função da temperatura, que mostra nitidamente a presença da fase micelar isotrópica entre 9,3 °C e 12 °C. Próximo de 9,3 °C inicia a transição para outra fase. De 9,3 °C até aproximadamente 7,8 °C, temos a presença de fases concomitantes, ou seja, coexistência de fases. De 7,8 °C até 4 °C uma região birrefringente. Somente com a análise de transmitância óptica não se pode afirmar quais seriam estas fases ou estruturas concomitantes. Entretanto, ao analisarmos as amostras com a microscopia óptica polarizante, verificamos a presença de várias estruturas, sendo a maioria identificadas como estruturas vesiculares esféricas. Nesta amostra foram registradas imagens que mostram várias estruturas; entre as que foi possível identificar, encontramos vesículas relativamente pequenas com aspecto esferolíticos formando a cruz de malta, já observadas em outros trabalhos, e discutido na Secção 4.8. Observaram-se, ainda, outros tipos de estruturas que não foi possível identificar e ou comparar com outras referências; por esta razão, identificaremos no gráfico esta região, de região birrefringente (RB). Consideramos importante realizar novos estudos sobre esta região em trabalhos futuros, com técnicas mais avançadas para determinar quais seriam estas novas estruturas.

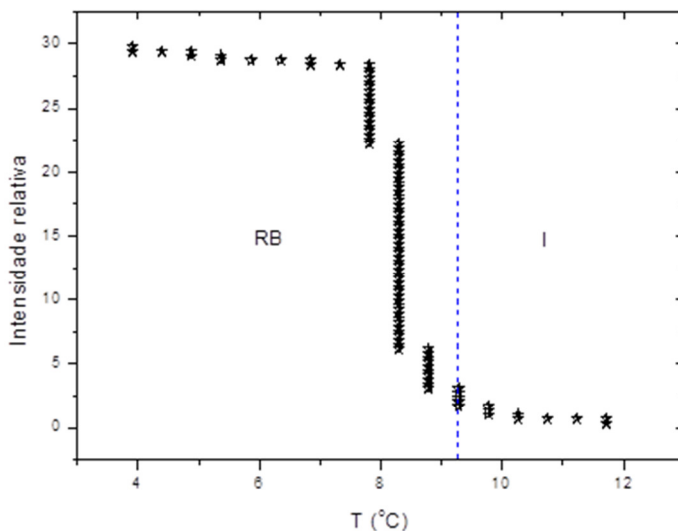


Fig. 4.43 – Transmitância óptica em função da Temperatura. Amostra com concentração 6% APFO 2,0 % CsCl, 92 % H₂O.

Para a amostra 6% APFO, 3% CsCl e 91% H₂O, Figura 4.44, verificamos o mesmo comportamento qualitativo da curva, e os dados também mostram concordância com dados obtidos com a refratometria, microscopia óptica, turbidez e viscosidade.

Os dados obtidos na redução de temperatura para esta amostra mostram um comportamento mantendo a fase isotrópica até 14,2 °C. A partir de 14,2 °C até 13,8 °C observam-se flutuações características para a transição de fases para esta técnica (transmitância óptica). Inicia em 13,8 °C uma região que consideramos como região birrefringente (RB), devido a forte birrefringência observada diretamente (observação visual direta entre os polarizadores). E, ao se comparar com a microscopia óptica, comprova-se a presença de várias estruturas, principalmente esféricas. Estas estruturas esféricas são identificadas como vesículas, que serão discutidas posteriormente.

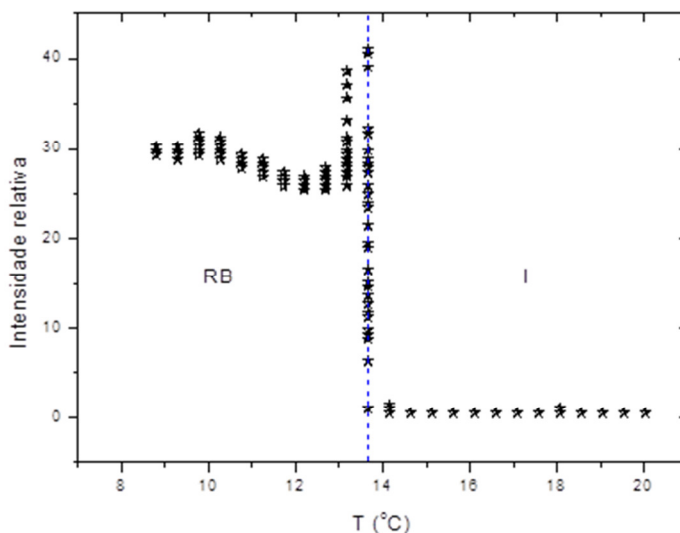


Fig. 4.44 – Transmitância óptica em função da temperatura. Amostra com concentração 6% APFO, 3,0% CsCl, 91% H₂O.

Para a amostra 6% APFO 4% CsCl e 90% H₂O, Figura 4.45, verificou-se que manteve, durante a redução de temperatura até 19,4 °C, a fase isotrópica. Na temperatura de 19,4 °C, ocorre o início da transição de fases. Como mostram os dados do gráfico, de aproximadamente 19 °C até 15 °C, foi observada uma região que também chamamos de região birrefringente (RB). Nesta região de temperatura, observamos várias estruturas e a presença de vesículas nitidamente de vários tipos, como SUV (vesícula unilamellar pequeno), LUV (vesícula unilamellar grande), MLV (vesícula multilamellar), esféricas pequenas, grandes e gigantes, como pode ser observado e confirmado nas figuras registradas e citadas na Secção 4.8.1.

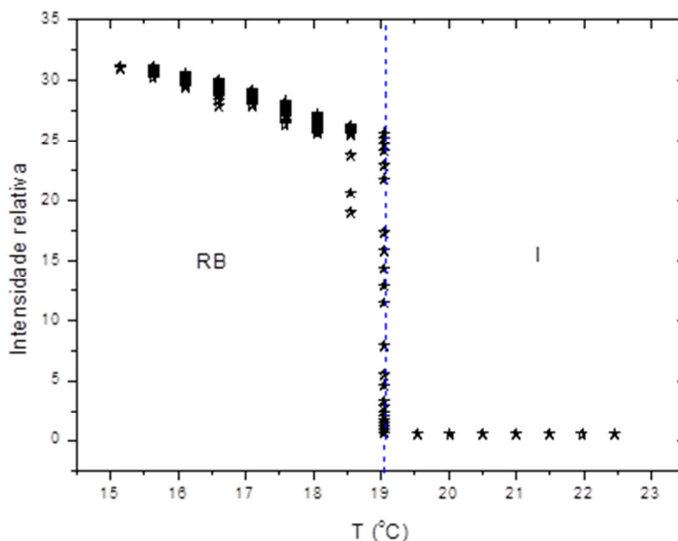


Fig. 4.45 – Transmitância óptica em função da temperatura. Amostra com concentração 6% APFO, 4,0% CsCl, 90% H₂O.

Para a amostra 6% APFO, 5% CsCl e 89% H₂O, verificou-se que manteve, durante a redução de temperatura até 26,8 °C, a fase isotrópica. Na temperatura de 26,8 °C, até 26,5 °C, há uma flutuação que indica transição de fases. Como mostram os dados na curva do gráfico da Figura 4.46, de aproximadamente 26,5 °C até 21 °C, foi observada uma região que também chamamos de região birrefringente (RB). Porém nesta amostra observaram-se, além das várias estruturas observadas na amostra 35, 6% APFO, 4% CsCl e 90% H₂O, estruturas de vesículas com formas de cilíndro, formas não esféricas e as assimétricas. A Secção 4.8.1 faz uma discussão mostrando as imagens estáticas das filmagens realizadas das estruturas observadas nesta amostra.

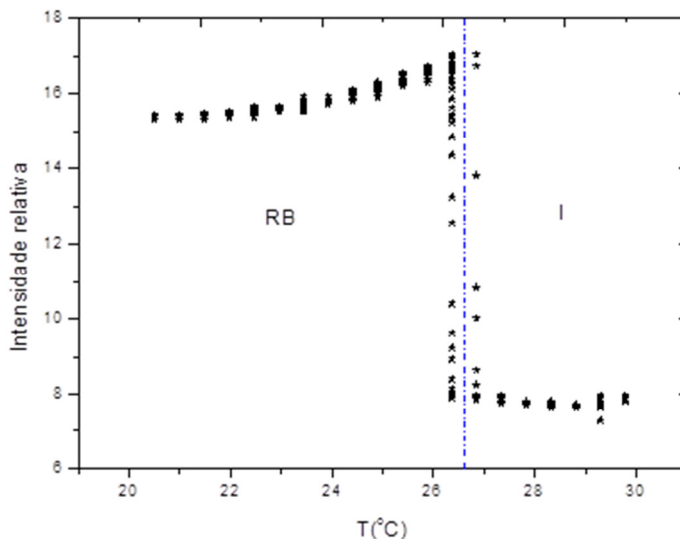


Fig. 4.46 – Transmitância óptica em função da temperatura. Amostra com concentração 6% APFO 5,0% CsCl e 89% H₂O.

Observou-se que todos os gráficos apresentam dados coerentes com as caracterizações já feitas com refratometria óptica e observações diretas, para estas amostras. Foi medida na amostra 33, Tabela 4.1, quando caracterizada por refratometria, a temperatura de transição de fase ocorre a ≈ 8 °C. A caracterização por transmitância óptica mostra que a transição, no decréscimo da temperatura, ocorre entre 9,3 °C e 7,8 °C. A figura 4.43 mostra os dados obtidos, e a curva confirma a concordância dos dados medidos com as diferentes técnicas de medidas.

Para as amostras 34, 35 e 36, Tabela 4.1, as caracterizações realizadas por refratometria óptica também apresentam dados que coincidem com os dados obtidos por transmitância óptica e observação óptica direta. Os gráficos das Figuras 4.44, 4.45 e 4.46 mostram as curvas com pontos que identificam a temperatura da transição da fase isotrópica para a região birrefringente (RB).

A Figura 4.47 mostra os dados obtidos através de transmitância óptica para a variação da temperatura de transição em função da concentração de sal, em um total de cinco amostras com 6% APFO, 1% CsCl, 93% H₂O; 2% CsCl, 92% H₂O; 3% CsCl, 91% H₂O; 4% CsCl, 90% H₂O e 5% CsCl, 89% H₂O. Percebe-se claramente que as

temperaturas de transição de fases aumentam proporcionalmente à concentração de sal adicionado, ou seja, a adição de sal CsCl afeta enormemente as temperaturas de transição de fases destas amostras.

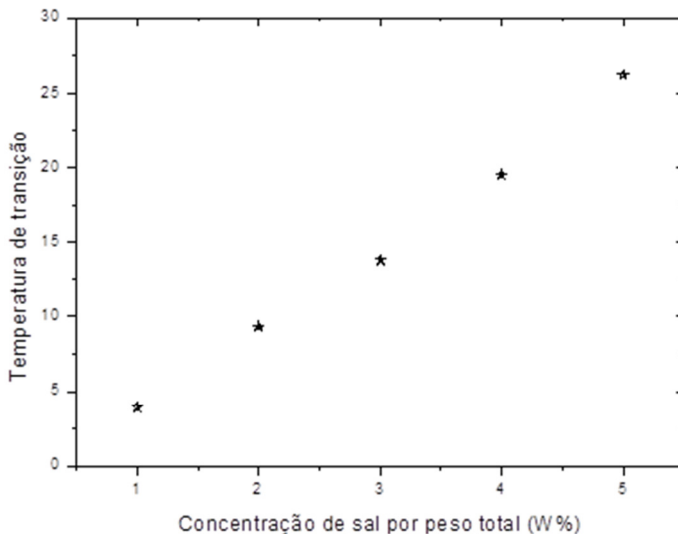


Fig. 4.47 – Transmitância óptica - Amostras 6% APFO em função da concentração de sal, por peso total da mistura.

4.3 TURBIDEZ

A turbidez é uma grandeza que possibilita medir o grau de atenuação de intensidade que um feixe de luz sofre ao atravessar uma região. A atenuação se dá por espalhamento e ou, absorção, e é calculada por :

$$\tau = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{I_0}{I_T} \right) \quad (4.3)$$

onde τ é a turbidez, em metros⁻¹ (m⁻¹), d é o caminho que a luz percorre ao atravessar a amostra, em metros (m). A turbidez é diretamente proporcional ao logaritmo natural da razão entre a intensidade de luz emitida (antes de atingir a amostra), I_0 , e a intensidade de luz transmitida (depois de atravessar a amostra), I_T .

A turbidez depende do tamanho, estrutura e forma das partículas suspensas [41, 47] durante o tempo de permanência nas fases e nas transições das fases das amostras. Por isso, para realizar estudos de turbidez em função do decréscimo da temperatura, identificam-se previamente as fases presentes, e inferimos possíveis formas e tamanhos dos agregados em suspensão na solução. Para esta identificação, neste estudo, utilizam-se principalmente recursos de visualização direta em sistemas especialmente construídos para esta finalidade (“bulk solution”) e microscopia óptica polarizante.

O gráfico mostrado na Figura 4.48 representa os resultados calculados da turbidez em função da temperatura, utilizando-se a equação 4.3, com intensidades luminosas obtidas em uma varredura decrescente da temperatura, para uma amostra com 6% APFO, 4% CsCl e 90% H₂O. Duas regiões são claramente identificadas no gráfico: a região isotrópica, I, encontrada nas temperaturas mais elevadas, entre 19 °C e 22 °C, e a região birrefringente, RB, encontrada nas temperaturas mais baixas, entre 19 °C e 15,5 °C. No intervalo de temperatura entre 19,3 °C e 18,8 °C há uma queda brusca nos valores da turbidez, que passam de aproximadamente 235 m⁻¹, calculado no lado isotrópico, próximo à transição, na temperatura de 19,3 °C, para aproximadamente 160 m⁻¹, na temperatura de 19 °C, calculado na região birrefringente, próximo da transição. É uma diferença de $\approx 1,5$ vezes maior do valor calculado da turbidez na fase isotrópica em relação ao valor na região birrefringente.

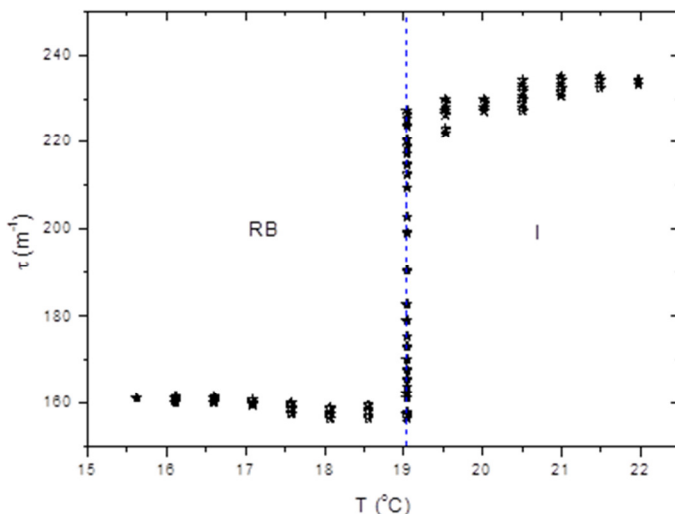


Fig. 4.48 – Turbidez em função da temperatura (decrecente). Amostra 6% APFO, 4% CsCl, 90% H₂O

A queda brusca bem definida da turbidez em um intervalo estreito de temperatura, entre 19,5 °C e 19 °C, evidencia a existência de uma transição de fases de primeira ordem. A temperatura de 19,5 °C corresponde à temperatura em que a região birrefringente começa a aparecer dentro da fase isotrópica, enquanto a temperatura de 19 °C corresponde ao desaparecimento completo da fase isotrópica dentro da região birrefringente. Assim, o intervalo de temperatura de somente 0,5 °C entre as duas regiões representa uma região delimitadora de coexistência de fases, a fase isotrópica I e a fase da região birrefringente RB. Ou seja, confirma-se assim a transição de fase de primeira ordem, pois este tipo de transição necessariamente deve passar por região de coexistência de fases durante a mudança de fases com a temperatura e, no caso aqui estudado, da região isotrópica para a região birrefringente.

O gráfico de $\tau \times T$ mostra, além da evidência de transição de fase de primeira ordem da transição I – RB, que a turbidez, nas regiões isotrópica I, e birrefringente RB, tem valores constantes nestas regiões, independentemente da temperatura usada. Na fase isotrópica, $\tau \approx 250 \text{ m}^{-1}$, no intervalo de temperatura medido nesta fase, entre 23 °C – 19 °C,

enquanto na fase birrefringente, $\tau \approx 150 \text{ m}^{-1}$, no intervalo de temperatura entre 19°C – 15°C , ou seja, uma razão de 1,6 vezes, entre os dois valores. Esta constância em τ é indicação de que os agregados não sofrem qualquer modificação estrutural (forma/tamanho) relevante dentro das respectivas regiões de fase (isotrópica e RB). Entretanto, a diferença encontrada entre os valores de turbidez das diferentes regiões de fase é indicação de mudanças estruturais, de forma ou de tamanho dos agregados micelares, de mudanças no ordenamento orientacional micelar preferencial, ou há mudanças parciais ou, até mesmo, todas acontecendo simultaneamente. A mudança na ordem orientacional é descartada em ambas regiões, pois uma é isotrópica e a região birrefringente não responde orientacionalmente a campo magnético aplicado. Portanto, mudanças estruturais, de forma ou de tamanho dos agregados, devem ser os responsáveis pela diferença encontrada nos valores de τ na fase isotrópica e birrefringente mostrada na Figura 4.48. Assim, para uma análise mais criteriosa da dependência de τ com o tipo de estrutura dos agregados em solução, foram realizados experimentos com amostras de mesma concentração de APFO (6%), porém com concentrações de CsCl de 3% e 5%, concentração maior e menor do que a amostra da Figura 4.48.

Os resultados obtidos da dependência de τ com a temperatura estão mostrados nos gráficos das Figuras 4.50 e 4.51. Os valores da turbidez, próximos da transição fase isotrópica – região birrefringente, porém afastados dela e dentro da região isotrópica, são praticamente idênticos para todas as concentrações de CsCl usadas, sendo $\tau \approx 240$ (CsCl = 3%), $\tau \approx 230$ (CsCl = 4%) e $\tau \approx 235$ (CsCl = 5%). Estes resultados não permitem concluir de maneira determinística o tipo de estrutura dos agregados na fase isotrópica, mas permitem inferir que esta fase possui agregados que são estruturalmente idênticos, caso contrário, as diferenças em τ , entre as fases isotrópicas, seriam acentuadas. O mesmo procedimento anterior foi usado para medidas da turbidez dentro da região birrefringente, sendo $\tau \approx 50$ (CsCl = 3%), $\tau \approx 158$ (CsCl = 4%) e $\tau \approx 130$ (CsCl = 5%). A diferença entre os valores de τ dentro da região birrefringente, bem mais acentuada que os valores de τ na fase isotrópica, é forte indicação de que ocorrem mudanças estruturais, de forma ou tamanho dos agregados nesta região. Como a turbidez expressa a dificuldade que a luz tem de passar através de amostras contendo moléculas autoagregadas em solução, os valores mais baixos de τ na região birrefringente, em comparação com os valores de τ na região isotrópica, indicam fortemente que as duas regiões

são formadas por agregados diferenciados: valores relativos altos de τ implicam agregados de menores dimensões, pois a obstrução à passagem de luz é menor; ao contrário, baixos valores de τ , agregados de maiores dimensões.

Assim, podemos afirmar conclusivamente que os agregados na fase isotrópica micelar são diferentes quanto à estrutura, forma ou tamanho, daqueles agregados na região birrefringente. Dentro da região birrefringente, as diferenças encontradas nos valores de τ também indicam alterações na geometria dos agregados com a adição de CsCl.

A passagem da fase isotrópica (I) para a fase birrefringente (RB), através de uma transição de primeira ordem, já evidencia possíveis mudanças estruturais, porém, os estudos com as técnicas de microscopia óptica e observação direta, conforme já mencionado, comprovarão e identificarão essas novas estruturas. Em seções posteriores veremos que, entre as novas estruturas de agregados encontradas na região birrefringente estão, principalmente, estruturas polidispersas, esferoidais e cilíndricas, de grandes e pequenos diâmetros, formadas por camadas (bicamadas) simples e múltiplas, que denominamos de “vesículas” ou “estruturas vesiculares”.

Foram realizadas 1262 medidas de temperatura e transmitância óptica para efetuar os cálculos apresentados no gráfico da Figura 4.48. Os dados parciais utilizados para gerar o gráfico da Figura 4.48, são mostrados na Tabela 4.3.

T (°C)	I_T	τ (m^{-1})	$\lambda/\pi d$ ($\times 10^{-5}$)	Δn ($\times 10^{-5}$)	L_n (I_0/I_T)
22,0	7,8	233,3	2,95	1,30	1,63
21,0	7,8	233,3	2,95	1,30	1,63
20,0	8,2	227,2	2,95	1,33	1,59
19,0	13,4	156,5	2,95	1,71	1,09
18,6	13,3	156,9	2,95	1,70	1,09
18,1	13,2	158,5	2,95	1,69	1,10
17,1	13,0	160,6	2,95	1,68	1,12
16,6	12,9	161,2	2,95	1,68	1,12
16,1	12,9	161,7	2,95	1,67	1,13

Tab. 4.3 - Dados utilizados em cálculos de transmitância óptica e turbidez

A partir dos dados da Tabela 4.3, a equação 4.1 foi linearizada, dando origem ao gráfico da turbidez x $\ln(I_0/I_T)$, mostrado na Figura 4.49. Deste gráfico, calculamos os coeficientes linear e angular, determinando-se a equação geral, eq. 4.4, usada no cálculo da turbidez da amostra de 6% APFO, 4% CsCl, 90% H₂O.

$$\tau(4\%_{CsCl}) = -8,5 \times 10^{-14} + 142,85 \ln \left(\frac{I_0}{I_T} \right) \quad (4.4)$$

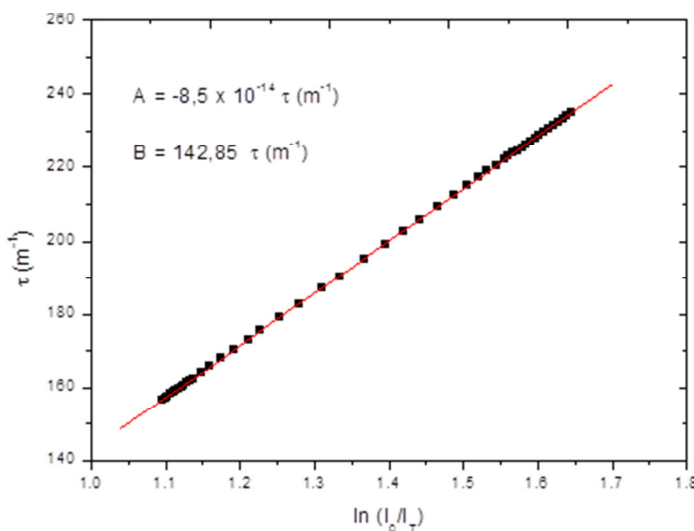


Fig. 4.49 – Curva linearizada da turbidez em função do logaritmo natural da razão entre a luz incidente e a transmitida. Amostra 6% APFO, 4% CsCl, 90% H₂O.

O mesmo procedimento foi efetuado para as amostras 6% APFO, 3% CsCl, 91% H₂O e 6% APFO, 5% CsCl, 89% H₂O cujos gráficos são mostrados nas Figuras 4.50 e 4.51.

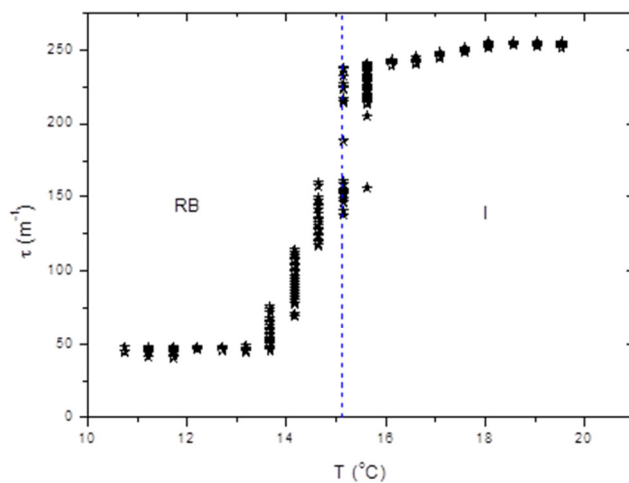


Fig. 4.50 – Turbidez em função da temperatura. Amostra 6% APFO, 3% CsCl, 91% H_2O .

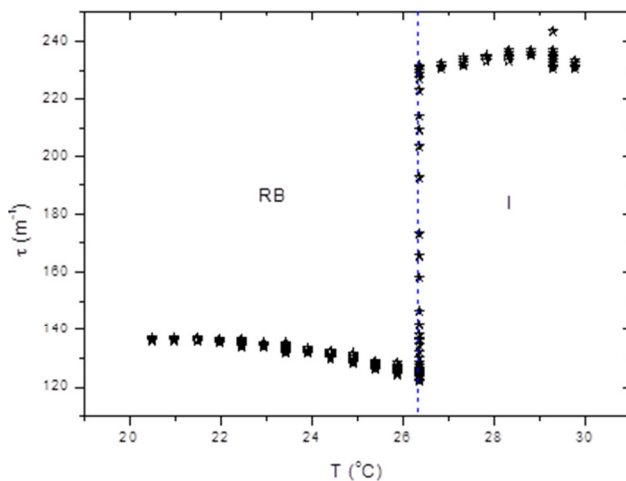


Fig. 4.51 – Turbidez em função da temperatura. Amostra 6% APFO, 5% CsCl, 89% H_2O .

As equações para o cálculo de turbidez, determinadas com seus coeficientes linear e angular, para as amostras 6% APFO, 3% CsCl, 91% H₂O e 6% APFO, 5% CsCl, 89% H₂O, são, respectivamente:

$$\tau(3\%_{CsCl}) = 2,84 \times 10^{-13} + 142,85 \ln \left(\frac{I_0}{I_T} \right) \quad (4.5)$$

$$\tau(5\%_{CsCl}) = 8,24 \times 10^{-13} + 142,85 \ln \left(\frac{I_0}{I_T} \right) \quad (4.6)$$

Percebe-se que as equações gerais para o cálculo da turbidez das três amostras apresentam o mesmo coeficiente angular. Isto mostra que, se em todas as curvas traçadas, for possível desprezar o coeficiente linear, pode-se ter a mesma equação geral para todas as amostras da série 6% APFO, independentemente da concentração do sal CsCl ser adicionado à mistura de APFO e água. De fato, a análise realizada para essas três amostras mostra que os erros propagados para os coeficientes lineares são maiores e/ou muito próximos aos valores calculados. Assim, e como os coeficientes lineares são muito pequenos, podemos assumi-los como nulos e reescrever uma equação geral para a turbidez do tipo,

$$\tau = 142,85 \ln \left(\frac{I_0}{I_T} \right) \quad (4.7)$$

Os gráficos das Figuras 4.52 e 4.53 mostram as curvas linearizadas de turbidez pelo logaritmo natural da razão da luz incidente pela luz transmitida, para as amostras de 6% APFO, 3% CsCl, 91% H₂O e 6% APFO 5% CsCl, 89% H₂O, respectivamente.

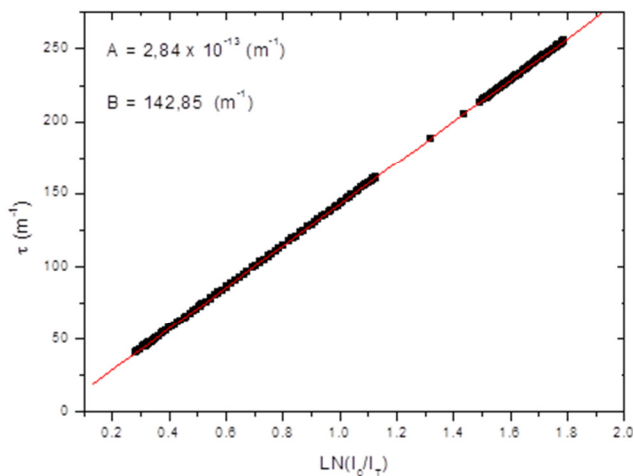


Fig. 4.52 – Curva linearizada da turbidez em função do logaritmo natural da razão entre a luz incidente e a transmitida. Amostra 6% APFO, 3% CsCl, 91% H_2O .

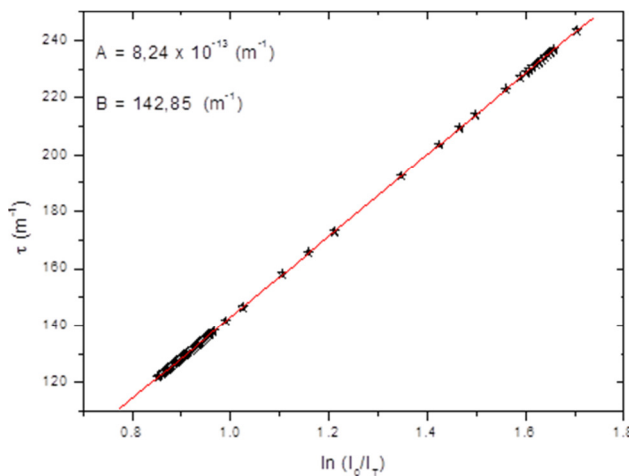


Fig. 4.53 – Curva linearizada da turbidez em função do logaritmo natural da razão entre a luz incidente e a transmitida. Amostra 6% APFO, 5% CsCl, 89% H_2O .

O comportamento da amostra 6% APFO, 4% CsCl, 90% H₂O, pode ser estudado comparando-se com os comportamentos obtidos por outras técnicas utilizadas.

Por exemplo, foram comparados os dados de anisotropia, obtidos via turbidez, com os dados obtidos nas análises dos dados de refratometria, utilizando-se a equação 4.8, de transmitância óptica,

$$\frac{I_T}{I_0} = \text{sen}^2 [2(\theta - \alpha)] \text{sen}^2 \left(\frac{\delta}{2} \right) \quad (4.8)$$

onde, I_0 é a intensidade de luz medida quando os eixos ópticos dos polarizadores estão posicionados paralelamente entre si, I_T é a intensidade de luz transmitida que varia em função do ângulo θ , à medida que os dois polarizadores cruzados são girados, α é o ângulo de extinção, e δ é o “retardo”. O “retardo”, definido por

$$\delta = \frac{2\pi d \Delta n}{\lambda} \quad (4.9)$$

é o deslocamento de fase máximo da luz entre diferentes polarizações, que ocorre porque a velocidade da luz na amostra depende da orientação do campo \vec{E} em relação aos dipolos da amostra. Ou seja, dois feixes com diferentes polarizações apresentam uma pequena diferença de tempo ao passar através da amostra.

O “retardo” δ é um valor numérico que depende da espessura da amostra d , e está relacionado com a anisotropia óptica Δn e do comprimento de onda da luz emitida, λ .

A anisotropia óptica é calculada isolando-se Δn na equação 4.8

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi d} \arcsen \left(\sqrt{\frac{I_T}{I_0}} \beta \right) \quad (4.10)$$

onde β é obtido através da relação,

$$\beta = \frac{1}{\sin[2(\theta - \alpha)]} = 1 \Leftrightarrow \theta - \alpha = 45^\circ \quad (4.11)$$

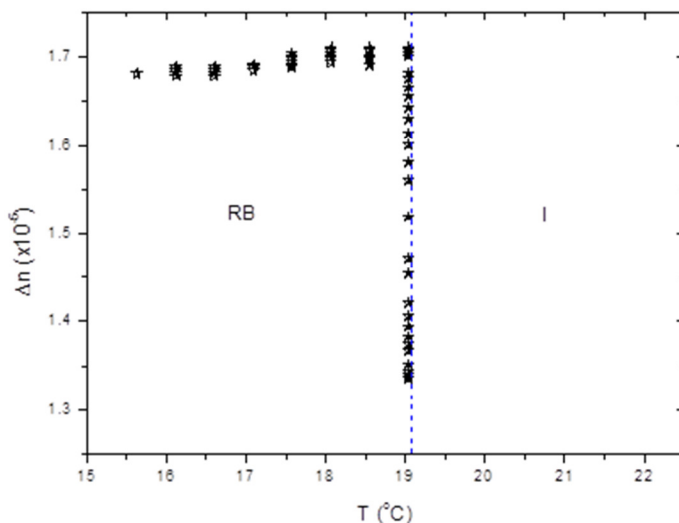


Fig. 4.54 – Anisotropia obtida dos dados de turbidez em função da temperatura. Amostra 6% APFO, 4% CsCl, 90% H₂O.

O gráfico da Figura 4.54 mostra os dados calculados para a anisotropia, obtidos pelas medidas de transmitância óptica. A curva mostra coerência com os dados obtidos por refratometria. Ou seja, na fase isotrópica, no intervalo de temperatura entre $\approx 19^{\circ}\text{C}$ e 23°C , a anisotropia é nula, o que também foi observado na análise refratométrica. Portanto, as duas técnicas de análise mostram que não há birrefringência na fase isotrópica, como esperado.

Durante a redução de temperatura no intervalo entre, $T \approx 15^{\circ}\text{C}$ e $T \approx 19^{\circ}\text{C}$, a curva mostra valores não nulos da anisotropia, sendo que a variação da mesma nesse intervalo é de aproximadamente $1,3 \times 10^{-5}$ a $1,7 \times 10^{-5}$. Em um intervalo bastante pequeno, entre $T \approx 18,7^{\circ}\text{C}$ e $T \approx 19,3^{\circ}\text{C}$, há uma variação abrupta nos valores da anisotropia, de aproximadamente $1,3 \times 10^{-5}$ até $1,7 \times 10^{-5}$. Este intervalo corresponde à transição de fases, da fase isotrópica para a região birrefringente.

As ordens de grandeza dos valores das anisotropias ópticas, calculadas das medidas dos índices de refração usando refratometria Abbe e pelas medidas das intensidades da luz por transmitância óptica, mostram uma diferença de 12 vezes entre eles, isto é, $\Delta n_{\text{Abbe}} \approx 12 \times \Delta n_{\text{Transmitância}}$. Por exemplo, para o valor da anisotropia 0,00020 obtido pelo refratômetro Abbe, o valor obtido por transmitância óptica é 0,000016 ou seja, um fator ≈ 12 vezes menor. Esta discrepância nos valores de Δn , quando são usados os dois métodos (refratometria e transmitância), não pode ser atribuída diretamente a instabilidades termodinâmicas ou a grande polidispersão no tamanho, forma e estrutura dos agregados em solução, pois os experimentos foram conduzidos sob as mesmas condições de tempo, de temperatura, e as amostras tinham mesma composição. Atribuímos a diferença nas medidas de Δn a imprecisões no método de transmitância óptica neste caso específico, onde foram usadas amostras com baixas concentrações de APFO e altas de CsCl. Nas medidas com refratometria Abbe, o volume das amostras é extremamente pequeno, ficando intercaladas entre duas superfícies de vidro que “quase se tocam”. A solução permanece inalterada durante todo o processo de medidas, havendo reprodutibilidade nas mesmas (dentro do erro experimental), após decorrido um dia (01) do término do 1º experimento. Nas medidas com transmitância óptica, o volume das amostras era grande e as observações ópticas diretas mostravam que as texturas eram alteradas com o tempo, variando de textura altamente birrefringente, com forte iridiscência em todo o volume, para uma configuração de textura amarelo pálido na parte superior do tubo contendo a amostra, e forte birrefringência na parte inferior, indicando haver movimento hidrodinâmico dos agregados na amostra que, com o passar do tempo, se depositam no fundo, outra evidência da existência de agregados de grandes dimensões na solução. Assim, nas medidas dos índices de refração com transmitância, à medida que o experimento é realizado, temos uma variação nas concentrações das amostras na região onde o feixe de laser incide, que é fixo, causando diferenças nas medidas de Δn , o que não acontece com as medidas de Δn usando refratometria de Abbe. As micelas e íons PFO^- não contribuem na determinação de τ (turbidez), pois o comprimento de onda usado (λ) é bem maior que o tamanho médio micelar e íons de APFO, sendo que a contribuição para τ só pode ser devido aos agregados vesiculares, cujas dimensões são da ordem de grandeza de λ . Entretanto, se existem estruturas vesiculares responsáveis pelos fenômenos narrados, como explicar a existência de birrefringência neste tipo de solução? Existem

duas possibilidades que explicam esta “aparente discrepância” e que fazem o sistema APFO/H₂O/CsCl ser muito interessante e rico para estudos, tanto do ponto de vista de propriedades físicas, como químicas, físico-químicas e biológicas: i) o CsCl induz a formação espontânea de vesículas, sendo que estas têm simetria esférica, são poliméricas e de grandes dimensões, porém, devido ao tamanho, a bicamada tem grande flexibilidade, sendo facilmente deformada por ação mecânica (aderência com as paredes do recipiente, pressão, gravidade), produzindo anisotropia de forma e esta, conseqüentemente, é a responsável pela anisotropia óptica. ii) O CsCl induz a formação de estruturas vesiculares como em i), entretanto, além de estruturas com simetria esférica, há a indução de estruturas vesiculares com simetria cilíndrica e esta anisotropia de forma, como em i), produz a anisotropia óptica.

A turbidez de uma solução está relacionada às suas características microscópicas. Para sistemas coloidais em que as partículas são consideradas esféricas e monodispersas, essa relação pode ser expressa por [61],

$$\tau = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{I_0}{I_T} \right) = \frac{\pi \sigma D^2 N}{4} \quad (4.13)$$

onde os termos à esquerda constituem a equação (4.3), discutida anteriormente e N é o número de partículas por unidade de volume, σ é o coeficiente de espalhamento e D é o diâmetro das partículas. O coeficiente de espalhamento σ é definido como uma função dependente de dois parâmetros, tal que $\sigma = \sigma(\alpha, m)$, onde α corresponde ao tamanho relativo das partículas em relação ao comprimento de onda da luz no meio, e m , a razão entre o índice de refração das partículas em relação ao meio.

$$\alpha = \pi n_0 \frac{D}{\lambda} \quad (4.14)$$

$$m = \frac{n}{n_0} \quad (4.15)$$

O valor de σ foi obtido utilizando os seguintes dados: valores medidos de τ entre 160 m^{-1} e 233 m^{-1} , diâmetro médio das vesículas $D = 32 \times 10^{-8} \text{ m}$, número de moléculas N calculado para vesículas de diâmetro $32 \times 10^{-8} \text{ m}$, utilizando as equações da Seção 4.8.3, é de $1,52 \times 10^{10}$ moléculas, conforme mostra a Tabela 4.5. No cálculo do diâmetro médio das estruturas vesiculares, utilizamos os valores medidos diretamente com microscopia óptica polarizante, conforme mencionado anteriormente.

Com essas informações foi traçada a curva da Figura 4.55. O gráfico mostra uma relação de proporcionalidade entre σ e τ .

A possibilidade de calcular o coeficiente de espalhamento a partir dos dados da turbidez abre novas perspectivas na caracterização de nosso sistema. Por exemplo, Irache et al [61] utilizam uma relação entre turbidez e coeficiente de espalhamento para estudar a concentração de uma suspensão de látex monodisperso. Acreditamos que estudos teóricos, aliados a investigações como a que relatamos neste trabalho, possam levar a uma relação semelhante, aplicável às características específicas do sistema aqui estudado, permitindo, então, o aprofundamento na interpretação de nossos dados e observações.

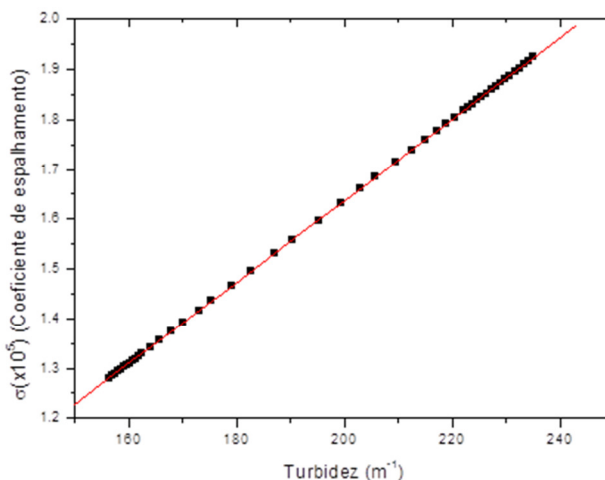


Fig. 4.55 – Espalhamento ou atenuação da luz pela turbidez. Amostra 6% APFO, 4% CsCl, 90% H_2O .

4.4 VISCOSIDADE

Nesta seção será analisado e discutido o comportamento das medidas realizadas com a técnica de viscosidade do composto estudado.

A viscosidade tem como propriedade a resistência que um fluido oferece à deformação por cisalhamento. Isto corresponde a dizer que a viscosidade é o atrito interno dos fluidos devido às interações intermoleculares, geralmente em função da temperatura.

A medida de viscosidade (η), em nosso estudo, tem como objetivo e importância determinar com mais precisão o comportamento do fluido (interações micelares) de uma amostra em função da temperatura. As medidas e os cálculos devem estar associados a outras técnicas de medidas.

As medidas de viscosidade foram realizadas nos laboratórios do Departamento de Química, sendo que apenas uma amostra seria necessária e suficiente para as finalidades pretendidas.

Os resultados nas Figuras 4.56, 4.57, 4.58, 4.59, 4.60 e 4.61 não são conclusivos por vários fatores. Alguns dos fatores que podem ter contribuído para não permitir conclusões são:

- O spindle (componente rotativo em contato com a superfície da amostra) utilizado é o cp40 indicado para análise de água, entretanto nossa amostra não é água pura e sim um composto com 90% de água.
- A temperatura de transição deste composto está na ordem de 8 °C, quando a temperatura externa era da ordem de 24 °C. Assim, pode ter ocorrido condensação no interior do recipiente onde foi acondicionada a amostra, durante a medição. Se isso ocorreu, podem ter sido criadas gotículas de água, alterando a composição da amostra. Do ponto de vista do estudo de fases, poderíamos, com isso, ter uma formação de regiões com densidades diferentes, devido à condensação, o que prejudicaria a identificação das diferenças causadas somente pela transição de estrutura das fases.

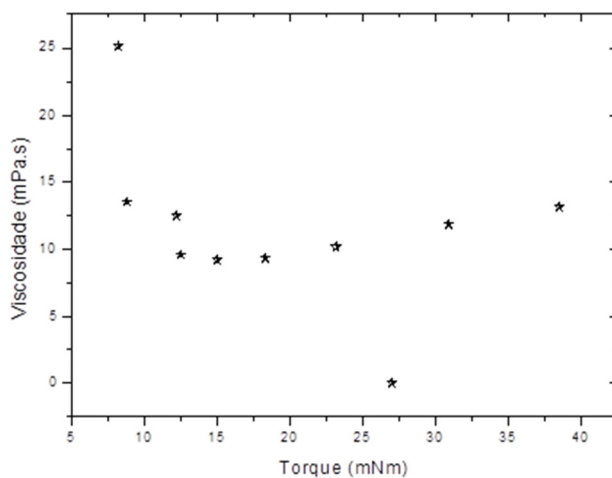


Fig. 4.56 – Viscosidade em função do torque aplicado pelo sistema. Amostra 6% APFO, 2% CsCl e 92% H₂O, em T = 5 °C.

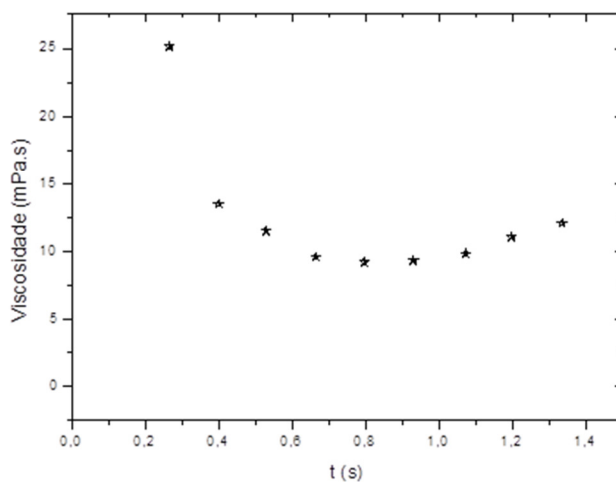


Fig. 4.57 – Viscosidade em função do tempo. Amostra 6% APFO, 2% CsCl e 92% H₂O, em T = 5 °C.

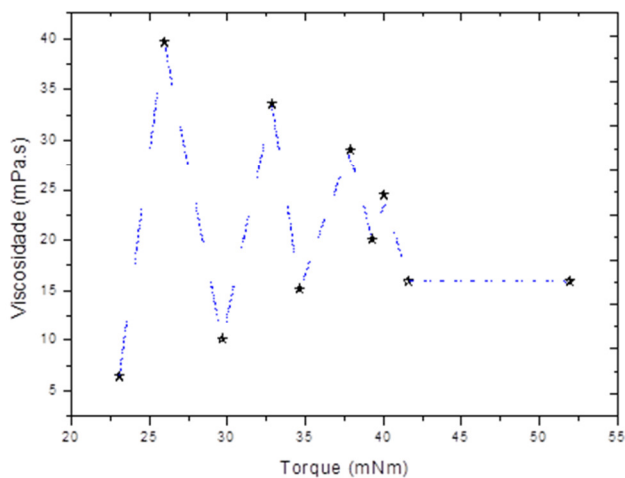


Fig. 4.58 – Viscosidade em função do torque aplicado pelo sistema. – Amostra 6% APFO, 2% CsCl e 92% H₂O, em T=7,5 °C.

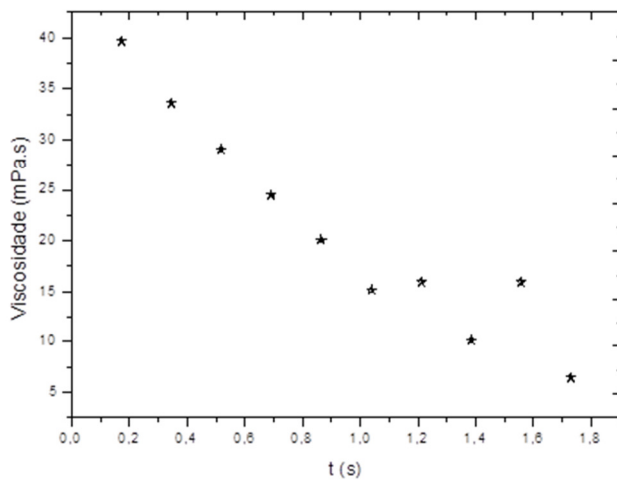


Fig. 4.59 – Viscosidade em função do tempo. Amostra 6% APFO, 2% CsCl e 92% H₂O, em T=7,5 °C

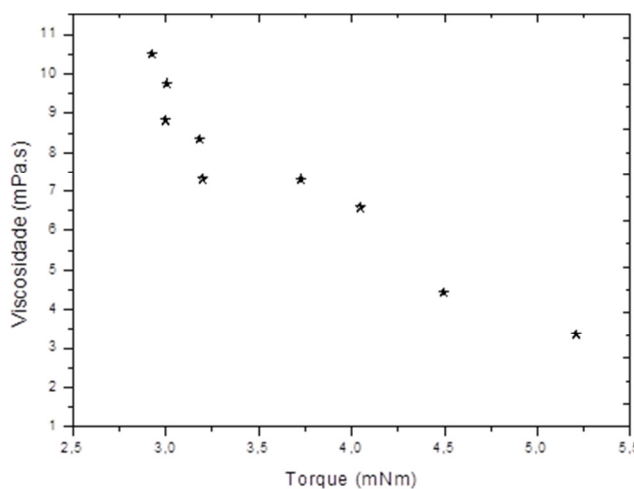


Fig. 4.60 – Viscosidade em função do torque aplicado pelo sistema. Amostra 6% APFO, 2% CsCl e 92% H₂O, em T=19 °C.

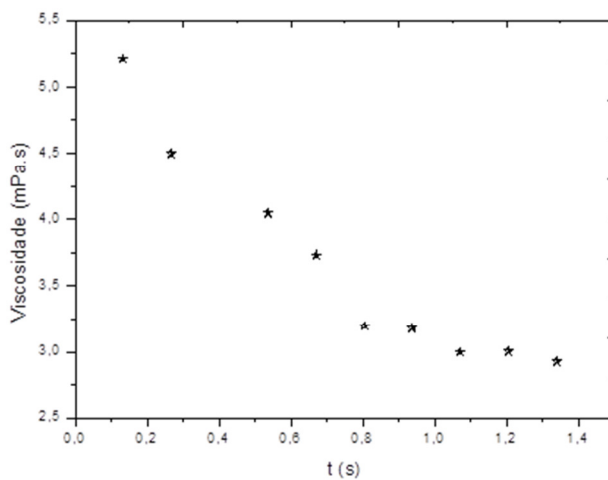


Fig. 4.61 – Viscosidade em função do tempo. Amostra 6% APFO, 2% CsCl e 92% H₂O, em T=19 °C

Embora as curvas apresentem uma tendência de decréscimo exponencial esperado, típicas, com mesmo comportamento característico das viscosidades da vaselina, óleos comuns ou até da água, nossos resultados não permitem análises conclusivas.

Pelo fato de termos relativo conhecimento das propriedades físicas da amostra analisada, a partir de medidas obtidas com outras técnicas experimentais, podemos verificar que as medidas de viscosidade apresentam certa coerência com as propriedades físicas das fases micelares já observadas nas várias temperaturas. Ou seja, o comportamento observado na curvas de viscosidade na temperatura de 19 °C, Figuras 4.60 e 4.61, parece-nos coerente porque se trata de uma fase isotrópica homogênea, e as curvas mostram um decaimento comum e de baixa intensidade.

As curvas mostradas para a temperatura de 5 °C, Figuras 4.56 e 4.57, estão em uma fase líquido-cristalina mais densa e homogênea. Isto parece indicar uma viscosidade mais alta que na temperatura de 19 °C, o que também estaria de acordo com o que já se conhece sobre as propriedades do composto nesta temperatura.

As curvas mostradas nas Figuras 4.58 e 4.59, correspondendo à amostra na temperatura de 7,5 °C, mostram comportamento de viscosidade maior, tanto no gráfico de viscosidade por velocidade angular quanto no gráfico de viscosidade por torque. À mesma temperatura, quando verificado o gráfico de viscosidade x torque, observa-se uma oscilação brusca em cada ponto de medida. Isso nos parece coerente quando comparado com as análises realizadas com outras técnicas, que indicam uma transição de fases próximo a essa temperatura. Ou seja, o comportamento observado poderia estar associado com a formação de várias estruturas, como monômeros, vesículas, aglomerados dispersos de vários tamanhos, lamelas, etc. Do ponto de vista mecânico, o spindle (cp40), em contato com a amostra, está na verdade em contato com “turbulências” e acredita-se que a resposta de controle de torque do equipamento também apresenta coerência. Normalmente o controle de torque destes equipamentos é realizado por um sistema de molas ou controle de corrente elétrica no motor de passos.

4.5 EFEITOS DA APLICAÇÃO DE CAMPO MAGNÉTICO NAS MEDIDAS DE TRANSMITÂNCIA ÓPTICA COM LUZ LASER

Em geral, os átomos presentes em moléculas de cristais líquidos não possuem dipolo magnético permanente [43]. Um campo magnético aplicado a uma amostra líquido-cristalina induz dipolos magnéticos, cujos momentos magnéticos tendem a se alinhar, sob a ação desse campo magnético. Os dipolos magnéticos induzidos em cristais líquidos podem ser paralelos ou perpendiculares ao eixo maior das moléculas, então as moléculas de cristal líquido podem alinhar-se paralelamente ou perpendicularmente ao campo externo.

O momento de dipolo magnético por unidade de volume do cristal líquido é chamado de *magnetização*. Um campo magnético aplicado paralelamente ao diretor (assumido como fixo em direção relativa no sistema de referência no laboratório), induz uma certa magnetização, que é diferente da induzida por um campo magnético perpendicular ao diretor. Este é um exemplo da anisotropia em cristais líquidos, que tem origem na diferença entre os dipolos magnéticos induzidos ao longo ou através do eixo maior da molécula. Se o diretor não está sujeito a outras forças, o cristal líquido tende a se orientar de forma que a maior magnetização, correspondente ao maior dipolo elétrico molecular, fique paralela ao campo.

A maior parte dos cristais líquidos tem comportamento diamagnético [42], o que significa que a resposta a um campo magnético externo é pequena, e o alinhamento dos domínios magnéticos tende a diminuir o campo total no interior do material. Ou seja, os domínios magnéticos orientam-se formando um campo magnético que se opõe ao campo externo.

Assim, a razão de estudarmos o efeito da aplicação de um campo magnético em algumas amostras líquido-cristalinas micelares e vesiculares, presentes no sistema ternário APFO/H₂O/CsCl teve por propósito verificar mudanças orientacionais ou, mais importante, se haveria alteração nas medidas de intensidades luminosas provocadas por deformações estruturais, uma vez que temos observado formação de estruturas vesiculares “gigantes” em soluções contendo baixas concentrações de APFO e altas concentrações de sais (Figura 4.78), 6% APFO, 4% CsCl e 90% H₂O. Neste caso, de baixa concentração de APFO e alta de sal, onde temos a formação de estruturas esféricas polidispersas de grande diâmetro médio, é de se esperar que mesmo um campo magnético de fraca intensidade produza deformações nas superfícies dos aglomerados vesiculares, de tal maneira que a intensidade de luz transmitida através da amostra seja alterada, e esta alteração detectada pelos sensores.

Portanto, nestes estudos da influência de campo magnético, fazemos incidir um feixe de luz laser sobre uma amostra, sobre a qual é aplicado um campo magnético. Os valores da intensidade do campo e do comprimento de onda laser são, respectivamente, 0,132 T e 650 nm. A intensidade da luz transmitida pela amostra é então captada e analisada via computador.

As medidas foram realizadas utilizando parte do sistema de medidas utilizado para transmitâncias ópticas. Uma das peças (núcleo do eletroímã) foi modificada para permitir que o feixe de luz laser passasse por seu interior e possibilitasse fazer as medidas almejadas. Duas partes do núcleo de placas de ferro do eletroímã foram perfuradas longitudinalmente para que o feixe do laser pudesse incidir no centro do campo magnético, paralelamente ao mesmo.

A Figura 4.61 mostra a montagem básica do equipamento utilizado quando o feixe de luz laser deve incidir sobre a amostra paralelamente ao campo magnético. A Figura 4.62 mostra a configuração básica para fazer a mesma medida, quando o feixe de luz laser incidir sobre a amostra perpendicularmente ao campo magnético.

A mesma configuração básica foi utilizada para medir a influência do campo magnético sobre as amostras 6% APFO, 4% CsCl, 90% H₂O e 45% APFO, 0,5% CsCl 54,5% H₂O; entretanto as amostras foram acondicionadas em capilares diferentes. Para a amostra com 6% APFO, foi utilizado um capilar cilíndrico com as dimensões internas de 7 mm de diâmetro e 50 mm de altura. Para a amostra com concentração 45% APFO, foi utilizado um capilar retangular com dimensões internas de 7 mm x 2 mm x 100 mm. As dimensões diferentes dos capilares se deve às condições de acoplamento dos porta-amostras ao sistema eletromagnético.

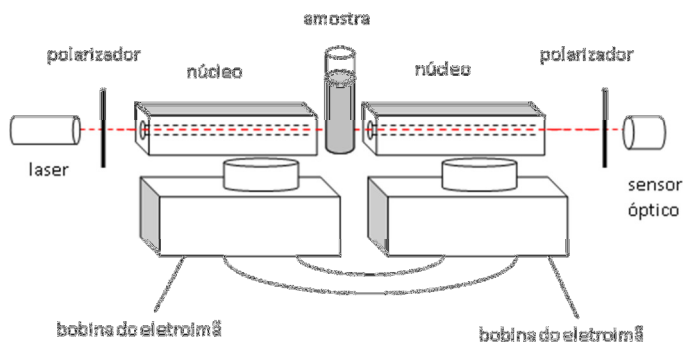


Fig. 4.62 – Configuração básica do aparato para medidas da influência do campo magnético quando orientado paralelamente ao feixe de luz laser.

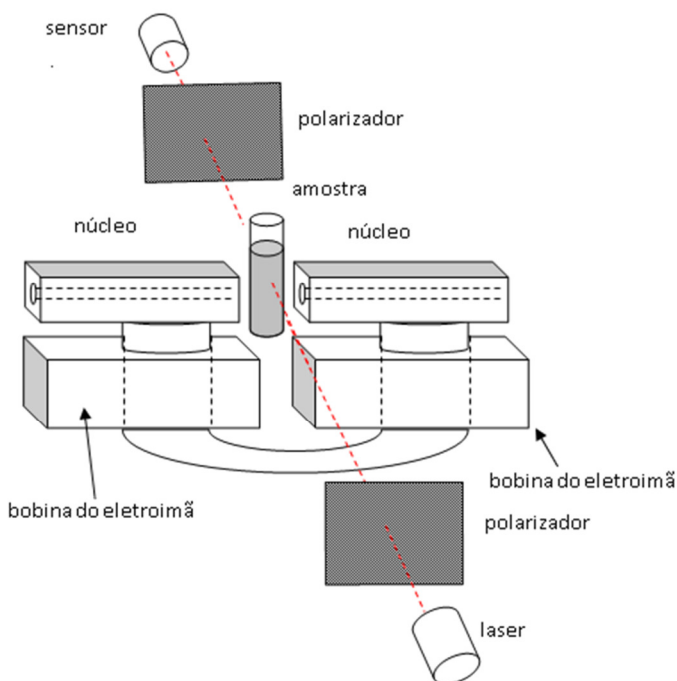


Fig. 4.63 – Configuração básica do aparato para medir a influência do campo magnético quando orientado perpendicularmente ao feixe de luz laser .

4.5.1 Influência do campo magnético em amostras com alta concentração de surfactante e baixa concentração de sal

Neste estudo da influência de campo magnético, aplicamos sobre a amostra um campo de intensidade 0,132 T e fazemos incidir um feixe de luz laser ($\lambda=650\text{ nm}$) sobre a mesma. A temperatura da amostra é gradativamente reduzida, enquanto a intensidade de luz transmitida pela amostra é captada e registrada via computador.

Cada conjunto de dados é composto de três processos de medida. Para esses três processos, é fixada uma única direção para medida das intensidades luminosas incidente e transmitida. Em um dos processos, não é aplicado campo magnético. Nos outros dois, o campo magnético é aplicado paralelamente e perpendicularmente à direção de propagação da luz incidente na amostra, cuja intensidade é detectada pelo sensor óptico.

O gráfico da Figura 4.64 mostra os resultados obtidos para a intensidade relativa transmitida, em função da temperatura.

A curva correspondente às medidas sem campo magnético mostra o comportamento geral esperado: na fase isotrópica, nenhuma luz é transmitida, uma vez que o feixe emerge do primeiro polarizador com uma direção de polarização bem definida, e o material não altera essa direção. O segundo polarizador, estando orientado perpendicularmente ao primeiro, extingue a luz que o alcança. À medida que começa a haver um ordenamento dos agregados, devido à redução de temperatura, a anisotropia da fase líquido-cristalina provoca uma defasagem entre as componentes que têm polarização perpendicular e paralela ao diretor. A resultante desse processo permite que uma fração da luz incidente na amostra seja transmitida pelo analisador. O início da transmissão de luz ocorre aproximadamente à temperatura de 25,6 °C, como é visto no gráfico. A partir dessa temperatura, ocorre a transição de fase, da isotrópica micelar para a fase nemática micelar.

A aplicação de um campo magnético paralelo à luz incidente mantém a mesma forma geral do gráfico de intensidade relativa transmitida x temperatura. Como se pode observar no gráfico, a transição de fase ocorre à mesma temperatura.

Para realizar uma melhor comparação entre as situações com e sem campo magnético aplicado, traçamos a reta média correspondente a cada conjunto de dados. Esse gráfico de intensidade relativa média

$(\frac{I_T}{I_o})$ em função da temperatura é mostrado na Figura 4.65, para a amostra com 45% APFO, 0,5% CsCl, 54,5% H₂O. Ele mostra que, em média, a intensidade de luz transmitida na situação sem campo aplicado foi maior que nas situações com campo aplicado. Particularmente, vemos que, quando o campo é aplicado paralelamente à direção da luz incidente, os valores de intensidade relativa média transmitida são um pouco menores que os valores obtidos quando não há campo magnético aplicado. Esse comportamento indica que o campo magnético influenciou o ordenamento orientacional médio micelar, apesar do baixo valor da intensidade do campo magnético aplicado.

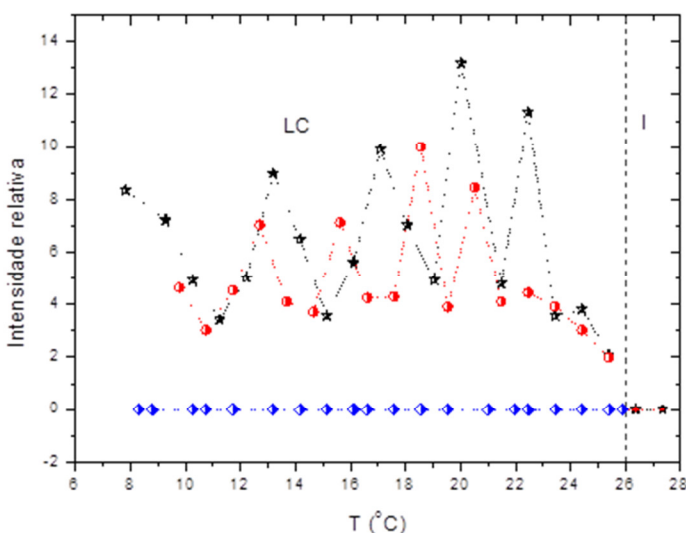


Fig. 4.64 – Medidas de transmitâncias ópticas médias em função da temperatura. Amostra com concentração 45% APFO, 0,5% CsCl e 45,5% H₂O. ★ - medidas sem campo aplicado; ● - medidas com campo paralelo; ◆ - medidas com campo perpendicular.

Quando o campo magnético aplicado é perpendicular à direção da luz incidente, (gráfico da Figura 4.63), ocorre a extinção total do feixe transmitido pelo sistema. Sabemos que a extinção de um feixe através de polarizadores cruzados, separados por uma amostra que apresenta fases líquido-cristalinas, ocorre nas seguintes situações: o material está na fase

isotrópica, ou a direção de polarização do feixe é paralela ou perpendicular à direção orientacional média (diretor \mathbf{n}) da amostra.

A diferença evidente entre as intensidades relativas transmitidas com e sem campo magnético aplicado indica que o campo magnético utilizado, apesar de ter baixa intensidade, é suficiente para produzir ordem orientacional micelar de longo alcance.

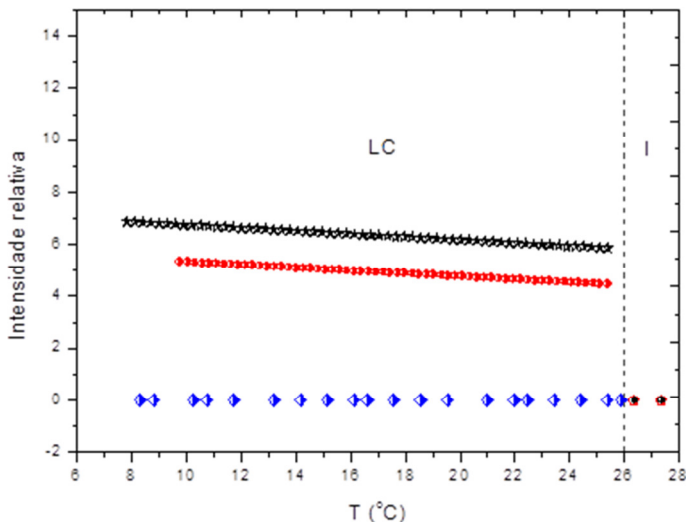


Fig. 4.65 – Medidas de transmitâncias ópticas médias em função da temperatura de uma amostra com concentrações 45% APFO, 0,5% CsCl e 45,5% H₂O. Efeito de campo magnético de 0,132 T e, sem campo magnético. ★ - medidas sem campo aplicado; ● - medidas com campo paralelo; ◆ - medidas com campo perpendicular.

Na transição de fases, da fase isotrópica micelar para a região birrefringente (RB), nesta região, a primeira fase líquido-cristalina a aparecer com o decréscimo da temperatura é a fase nemática micelar, (N_D), formada, como na fase isotrópica, por micelas em forma de discos. Entretanto, sob influência de campo magnético, estas adquirem uma orientação micelar média cujo diretor \mathbf{n} , perpendicular à face da superfície micelar (disco), alinha-se com a direção do campo. Nas situações do diretor estar paralelo ou perpendicular ao feixe de luz, haverá, respectivamente, maior ou menor obstrução à passagem da luz, pois esta terá que passar através das micelas “colidindo frontalmente”

com as faces micelares (maior obstrução) ou entre elas, paralelamente às faces (menor obstrução). Na fase lamelar micelar, L_D , encontrada nas temperaturas mais baixas, logo após a fase nemática micelar, o efeito orientacional do campo magnético nas medidas das intensidades de luz transmitidas é mais acentuado. Nesta fase, diferentemente das fases lamelares encontradas em outros sistemas onde as lamelas são formadas por bicamadas contínuas planas de surfactante (planos infinitos), no nosso sistema, a fase lamelar permanece sendo formada por micelas do tipo disco, porém estas estão agrupadas lado a lado, de tal maneira que as faces dos discos formam planos (planos micelares) e estes estão intercalados por camadas de água. Nesta configuração, a passagem da luz do laser é mais facilitada na direção perpendicular ao campo (campo paralelo ($//$) ao diretor n), quando a luz incide paralelamente às camadas micelares, isto é, passa através das camadas de água, do que quando a luz incide perpendicularmente aos planos das faces micelares, pois a obstrução à passagem da luz, neste caso, é bem maior.

Estes resultados são interessantes e requerem estudos mais detalhados destes sistemas micelares submetidos à ação de campos magnéticos: o uso de campos magnéticos na orientação de fases lamelares formadas por camadas (bicamadas) só é possível se a anisotropia diamagnética (susceptibilidade magnética) $\Delta\chi$ tenha uma intensidade tal que seja suficiente produzir uma diferença na energia de interação orientacional maior que a energia KT , onde K é a constante de Boltzmann e T , a temperatura absoluta. A expressão que relaciona $\Delta\chi$ e KT é dada por $B^2\Delta\chi > KT$, onde B é a intensidade do campo magnético aplicado na orientação. Assim, sugere-se, para trabalhos futuros, medidas de $\Delta\chi$ em sistemas ternários contendo surfactante aniônico, água e sal monovalente forte. As medidas de $\Delta\chi$, combinadas com outras técnicas que permitam a determinação de grandezas físicas como índices de refração n , permissividade elétrica, ϵ , constante dielétrica, κ , etc., levam a uma melhor compreensão dos fenômenos físicos aqui estudados, bem como permitirão comprovações/testes dos modelos teóricos existentes.

4.5.2 Influência do campo magnético em amostras com baixa concentração de surfactante e alta concentração de sal

Uma amostra com concentração de 6% APFO, 90% H_2O e 4% CsCl foi acondicionada em tubo de vidro de diâmetro interno 7 mm e altura 50 mm, adaptado em suporte elaborado especialmente para este

fim. No primeiro teste, a amostra foi mantida à temperatura fixa de $13,8^{\circ}$ e submetida a um campo magnético de 0,380 T, durante 30 minutos. No segundo teste, o procedimento foi o mesmo, e o campo magnético aplicado tem mesmo módulo e direção, mas sentido contrário ao anterior. No terceiro teste, a amostra foi observada à mesma temperatura, sem aplicação de campo magnético.

A amostra deste teste foi selecionada devido à formação de vesículas, nela observada. A temperatura escolhida encontra-se na fase líquido-cristalina.

A configuração experimental utilizada foi a da Figura 4.62, referente a um campo magnético paralelo à direção do feixe luminoso incidente.

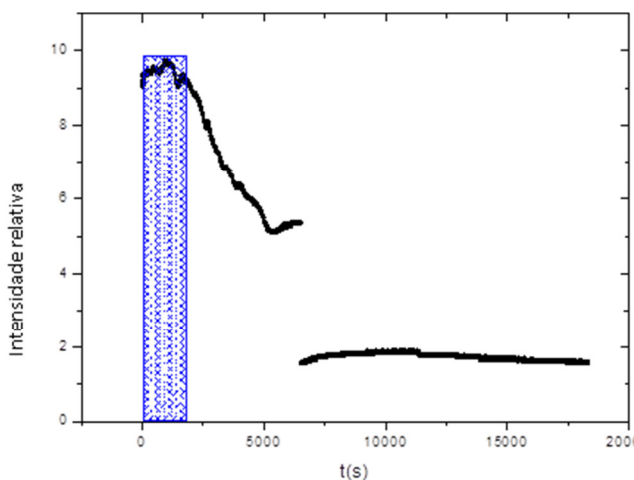


Fig. 4.66 - Varredura a T cte $13,8^{\circ}\text{C}$ após repouso da amostra por 12 horas - Aplicado CM ($-0,380\text{T}$) por 30 min. contínuos no início da varredura.

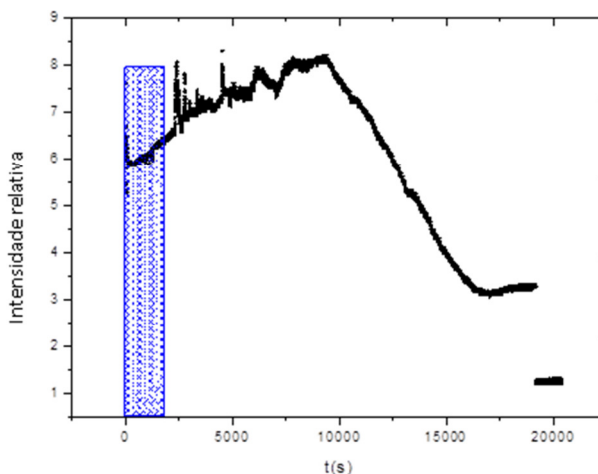


Fig. 4.67 - Varredura a T cte 13,8 °C após repouso da amostra por 12 horas. Aplicado CM 0.380T por 30 min. contínuos no início da varredura

Na Figura 4.66, o gráfico mostra a curva da relação campo magnético em função do tempo. Neste e no próximo gráfico, a região destacada em azul indica o período de aplicação do campo magnético.

Durante a aplicação do campo magnético em determinado sentido, a intensidade relativa primeiro sofre uma pequena variação, depois inicia uma queda acentuada que continua, após o intervalo de aplicação (30 minutos). No instante 6500 s, a curva tem uma descontinuidade, que marca a precipitação dos agregados polidispersos na amostra observada.

A Figura 4.67 mostra a curva da relação do campo magnético em função do tempo, para a situação em que o campo magnético tem sentido contrário ao aplicado anteriormente. Observou-se que, nesse caso, a queda dos valores da intensidade relativa iniciou-se mais tarde que no caso anterior, e que decorreu um intervalo de tempo maior, antes que as partículas polidispersas sofressem precipitação.

Na Figura 4.68, o gráfico mostra a precipitação no mesmo sistema, na ausência de campo magnético.

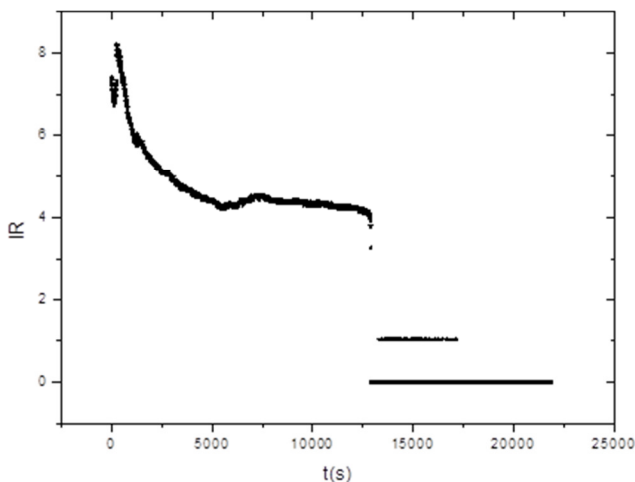


Fig. 4. 68 - Varredura T cte 13,8 °C após 12 horas (repouso da amostra), SCM (sem campo aplicado).

A partir dos resultados obtidos e mostrados nos gráficos das Figuras 4.66 e 4.67, imaginamos que, se o experimento fosse repetido sob as mesmas condições, porém sem a aplicação de campo magnético, poderíamos obter uma curva cujo salto nas intensidades relativas estaria em uma posição intermediária aos saltos verificados nas intensidades relativas vistos nas Figuras 4.66 e 4.67. Se esta suposição for verificada, então não haverá dúvida de que os efeitos observados nos saltos das intensidades relativas são uma confirmação de que o campo magnético é a única quantidade física inteiramente responsável para o fenômeno observado. O gráfico da Figura 4.68 mostra os resultados obtidos da intensidade relativa em função do tempo, para a mesma amostra (6% APFO, 90% H₂O e 4% CsCl) e sob as mesmas condições experimentais daquelas usadas anteriormente porém, sem a aplicação do campo magnético. O gráfico claramente mostra que o salto na intensidade relativa acontece após decorridos aproximadamente 13000 segundos, ou seja, o dobro do tempo encontrado para a amostra com campo magnético aplicado da Figura 4.66, onde $t = 6500$ segundos, e bem abaixo do tempo encontrado para a mesma amostra e campo magnético aplicado (na direção oposta) mostrado na Figura 4.67, onde $t = 19000$ segundos, ou seja, encontramos valores de tempo, onde o salto acontece, intermediário entre os valores de tempo com campo magnético aplicado

em direções opostas, confirmando a suposição de que os efeitos observados são causados exclusivamente pela ação do campo magnético. Apesar da complexidade envolvida nos fenômenos observados, estando presentes interações estéricas, volume excluído, magnética, Coulombiana, Debye, etc, os resultados obtidos não deixam dúvidas de que o efeito causado pelo campo magnético é o fator predominante, pois íons da molécula de APFO e do CsCl estão em movimento constante e rápido dentro da solução, trocas entre moléculas livres de PFO^- com íons PFO^- nas micelas e vice versa, íons Cs^+ e Cl^- com íons PFO^- , íons PFO^- com íons PFO^- das vesículas e vice versa, polarizações das moléculas de água devidas à presença de agregados aniônicos como micelas e vesículas polimórficas simétricas e assimétricas, são influenciados enormemente quando sob ação de campos magnéticos.

4.6 DIFRAÇÃO POR RAIOS-X EM AMOSTRAS COM ALTA CONCENTRAÇÃO DE APFO

Nesta seção, apresentamos resultados obtidos com técnicas de espalhamento por raios-X a baixos ângulos ($2\theta < 12^\circ$) em amostras com alta concentração de surfactante (WAPFO = 45%) e com cloreto de Césio adicionado.

Os experimentos de difração foram utilizados como recursos auxiliares às outras técnicas discutidas previamente neste texto, objetivando complementar e elucidar possíveis alterações estruturais, de forma, ou de tamanho dos agregados micelares, provocadas pela adição de CsCl, nas fases homogêneas micelares isotrópica, nemática e lamelar encontradas no sistema binário APFO/ H_2O .

4.6.1 Padrões de difração das fases isotrópica, nemática e lamelar

A Figura 4.69 (a), mostra o padrão de difração da fase isotrópica micelar de uma amostra com 45% de APFO e sem o sal CsCl adicionado, obtida a uma temperatura de 35°C . A figura mostra o padrão de difração clássico da fase isotrópica encontrado em todos os sistemas líquido-cristalino: um anel de difração bem definido, porém com contornos interno e externo apresentando difusividade, característico desta fase. Os gráficos (b) e (c) mostram as medidas das intensidades relativas de raios-X em função do espaçamento entre os máximos de difração (diâmetro do anel) medidos em direções

perpendiculares, um em relação ao outro. Os gráficos claramente mostram a simetria das medidas nas duas direções.

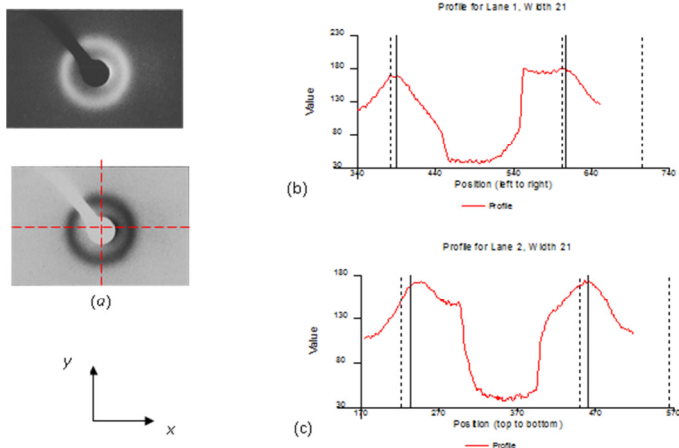


Fig. 4.69 - a) padrão da difração da fase isotrópica micelar. Amostra com 45% APFO, sem sal adicionado na temperatura $T = 35^{\circ}\text{C}$. b) Intensidade relativa de difração de raios-x em função da distância pico a pico, paralelo ao eixo x. c) Intensidade relativa de difração de raios-x em função da distância pico a pico, perpendicular ao eixo x.

A Figura 4.70 (a) mostra o padrão de difração da fase isotrópica micelar de uma amostra com 45% de APFO e 2,5% de sal CsCl adicionado, obtida à mesma temperatura da amostra anterior ($T = 35^{\circ}\text{C}$). O padrão de difração continua mostrando um anel de difração como no padrão de difração de fase isotrópica da amostra sem sal adicionado, porém, a amostra com o CsCl mostra um anel de diâmetro menor e difuso, visivelmente acentuados. Como veremos nas discussões seguintes, menores distâncias medidas pico a pico ou diâmetros, no caso de anéis na fase isotrópica, implicam em volumes micelares maiores e, portanto, maior número de moléculas agregadas nas micelas (n° de agregação).

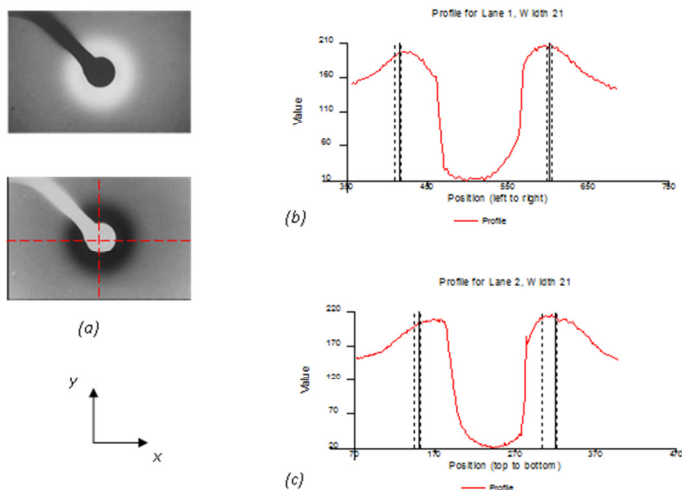


Fig. 4.70 - a) padrão da difração da fase isotrópica micelar. Amostra com 45% APFO, com sal adicionado na temperatura $T = 35$ oC. b) Intensidade relativa de difração de raios-x em função da distância pico a pico, paralelo ao eixo x. c) Intensidade relativa de difração de raios-x em função da distância pico a pico, perpendicular ao eixo x.

A fase nemática micelar de amostra com 45% APFO e sem CsCl adicionado, é mostrada na Figura 4.71. O padrão de difração desta fase ($T = 25$ °C) mostra um anel distorcido, na forma elipsoidal, difuso, porém com bandas de difração laterais intensas largas e difusas, na forma de meia-lua (direção equatorial). A aparência das bandas laterais indica grau de ordem orientacional micelar, cuja orientação foi feita com campo magnético de intensidade 0,40 T, aplicado na direção das bandas, enquanto a parte difusa ligando estas bandas, indica espalhamento lateral produzido pela água em torno das micelas. Esta figura de difração comprova a existência da fase nemática micelar, intercalada entre as fases isotrópica e lamelar.

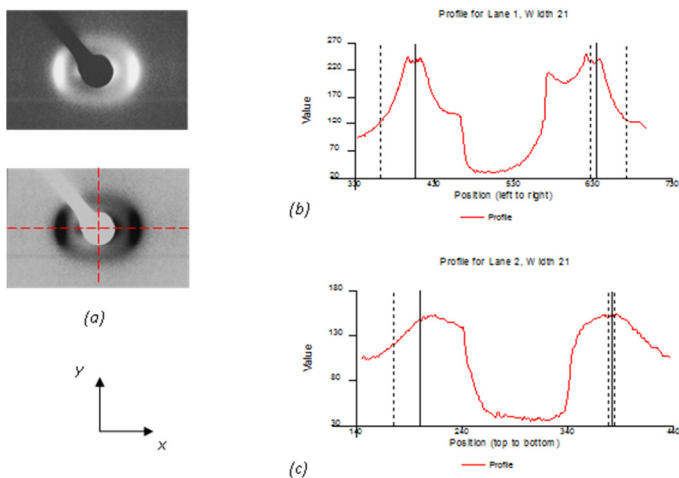


Fig. 4.71 - a) padrão da difração da fase nemática micelar. Amostra com 45% APFO, sem sal adicionado na temperatura $T = 25^{\circ}\text{C}$. b) Intensidade relativa de difração de raios-x em função da distância pico a pico, paralelo ao eixo x. c) Intensidade relativa de difração de raios-x em função da distância pico a pico, perpendicular ao eixo x.

O padrão de difração da fase lamelar de uma amostra com concentrações 45% de APFO e 2,5% de CsCl é mostrado na Figura 4.72. Nesta figura de difração, fortes reflexões laterais correspondendo à difração de Bragg de 1ª ordem são visualizadas. Não há evidências de reflexões difusas, como no padrão da fase nemática, ligando as bandas laterais difusas, indicando que as reflexões (bandas) são produzidas por planos interplanares intercalados por camadas de água, característico da fase lamelar clássica (L_{α}), e não micelar, ou seja, a fase lamelar micelar encontrada no sistema APFO/ H_2O (sem sal) é suprimida gradativamente quando a concentração de CsCl aumenta e, na concentração de 2,5% de CsCl, a fase lamelar micelar inexiste, sendo esta fase constituída de bicamadas intercaladas por camadas de água, como a fase lamelar L_{α} encontrada na maioria dos sistemas liotrópicos.

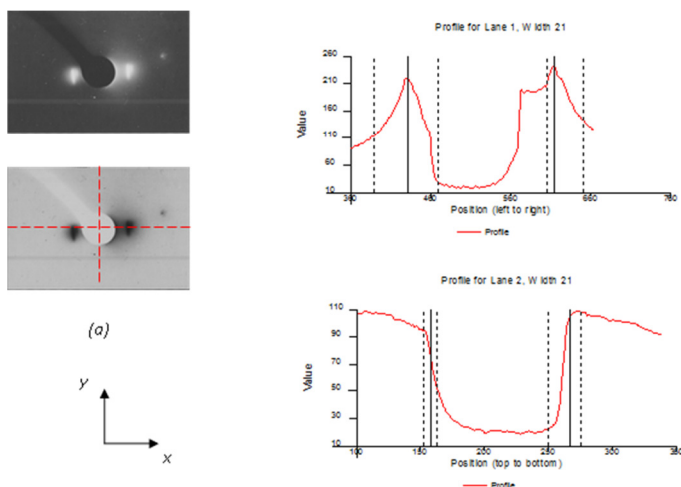


Fig. 4.72 - a) padrão da difração da fase lamelar. Amostra com 45% APFO, com 2,5% de sal adicionado na temperatura $T = 14^{\circ}\text{C}$. b) Intensidade relativa de difração de raios-x em função da distância pico a pico, paralelo ao eixo x. c) Intensidade relativa de difração de raios-x em função da distância pico a pico, perpendicular ao eixo x.

As Figuras seguintes, 4.73; 4.74; 4.75; 4.76, mostram os padrões de difração da fase lamelar da mesma amostra ($W_{\text{APFO}} = 45\%$ e $W_{\text{CsCl}} = 2,5\%$) em várias condições de temperatura e tempo de exposição. A Figura 4.73 possui tempo de exposição três vezes maior que o tempo de exposição da Figura 4.72 e, mesmo assim, apesar das intensidades serem bem maiores, 1^a ordem, nenhuma reflexão ligando as bandas laterais são encontradas, confirmando tratar-se de fase lamelar formadas por bicamadas e não por micelas.

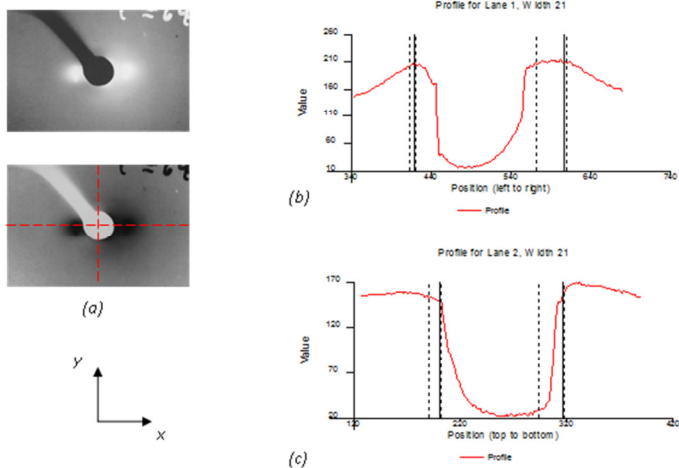


Fig. 4.73 - a) padrão da difração da fase lamelar. Amostra com 45% APFO, com 2,5% de sal adicionado. b) Intensidade relativa de difração de raios-x em função da distância pico a pico, paralelo ao eixo x . c) Intensidade relativa de difração de raios-x em função da distância pico a pico, perpendicular ao eixo x .

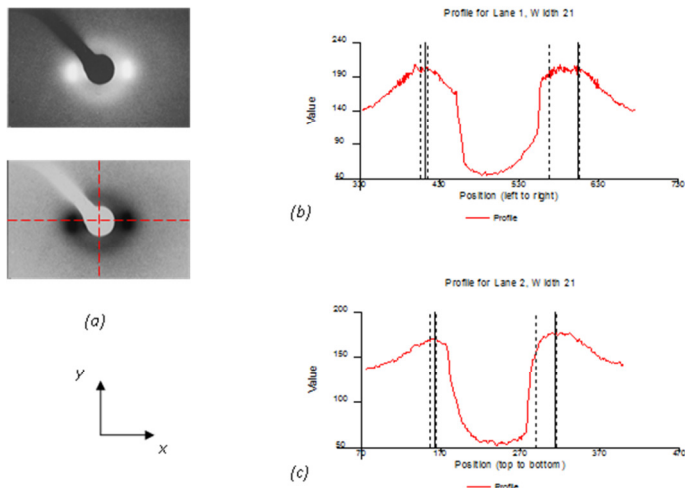


Fig. 4.74 - a) padrão da difração da transição de fase isotrópica/lamelar. Amostra com 45% APFO, com 2,5% de sal adicionado na temperatura $T = 25^{\circ}\text{C}$. b) Intensidade relativa de difração de raios-x em função da distância pico a pico, paralelo ao eixo x. c) Intensidade relativa de difração de raios-x em função da distância pico a pico, perpendicular ao eixo x.

A Figura 4.74 mostra a transição da fase isotrópica para a fase lamelar, e a Figura 4.75 mostra o padrão de difração da fase lamelar na temperatura logo abaixo à transição.

Assim, não foram encontradas quaisquer evidências da existência da fase nemática entre a fase isotrópica e lamelar, indicando que, na concentração de 2,5% de CsCl, esta fase é suprimida no sistema ternário APFO/H₂O/CsCl, e este desaparecimento é causado somente pela presença do sal CsCl.

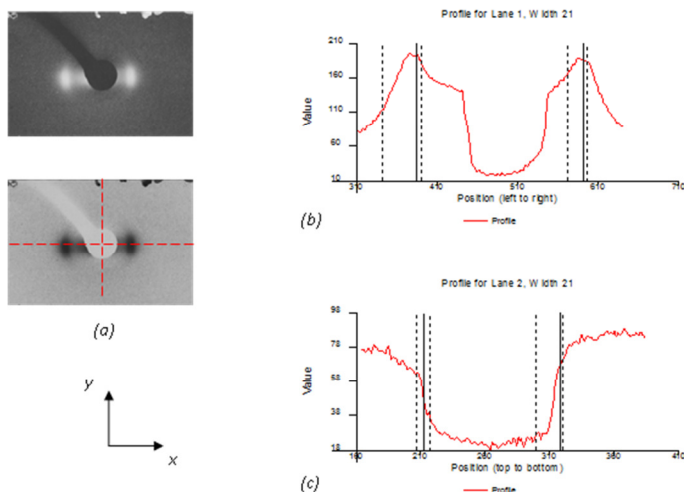


Fig. 4. 75 - a) padrão da difração da fase lamelar. Amostra com 45% APFO e 2,5% CsCl na temperatura $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (logo abaixo da temperatura de transição) . b) Intensidade de difração de raios-x relativa, medida paralela ao eixo x. c) Intensidade de difração de raios-x relativa, medida perpendicular ao eixo x (direção y). Verifica-se neste caso a ausência de bandas laterais.

4.6.2 Determinação dos volumes, número de agregação, diâmetro e fator de estrutura micelar e fração de água entre bicamadas, com dados obtidos das figuras de difração por raios-X

As figuras de difração (padrão de difração), obtidas com a técnica de espalhamento por raios X, permitem medidas diretas de vários parâmetros físicos microscópicos, como espaçamentos interplanares, interagregados face a face e laterais centro a centro, que possibilitam interpretações confiáveis sobre estruturas, formas e tamanhos micelares, estruturas lamelares com bicamadas contínuas infinitas ou finitas (agregados), entre outras, além de possibilitar a identificação, através de observação direta das figuras de difração, de regiões amorfas, cristalinas, líquidas, gel, coagel, líquido-cristalinas e, ainda, se existe algum grau de orientação molecular preferencial, apenas para citar os mais importantes.

Os cálculos são realizados a partir das medidas de $d_{//}$, d_{\perp} e d_0 nas mesofases micelares obtidas pelo espalhamento com raios X, onde os espaçamentos interfaciais interplanares e laterais (centro a centro), são definidos como paralelo ($d_{//}$) e perpendicular (d_{\perp}) em relação a um eixo diretor, enquanto d_0 é a medida do diâmetro do anel de difração na fase isotrópica.

Definimos o eixo de propagação da onda como Y, e o comprimento de onda dos raios-X padrão é $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. A distância y entre a fonte emissora de raios X e a posição onde o filme é acoplado é de 0,12 m. Os valores dos máximos de difração no eixo equatorial (X) do espectro correspondem à distância paralela ($d_{//}$) e os do eixo meridional (Z) do espectro, correspondem à distância perpendicular (d_{\perp}). O valor de x é uma medida feita sobre o filme sensibilizado pelos raios X, evidenciando as regiões de máximos e mínimos da difração. Por meio de um *software* (Quantiscan, USA), e via digitalização dos filmes sensibilizados, podemos determinar a posição e, consequentemente, a separação entre os picos, que será $d_{//}$ ou d_{\perp} .

O valor de x é determinado medindo-se diretamente, no filme, a separação entre os máximos de difração. A relação entre as distâncias pode ser mais bem compreendida observando as Figuras 2.7 a 2.9, no Capítulo 2. A partir dos dados registrados e substituídos na equação 2.12, os espaçamentos interplanar $d_{//}$ e lateral d_{\perp} podem então ser calculados.

A partir das figuras de difração por raios X, é possível identificar as fases micelares isotrópica, nemática e lamelar. O espaçamento perpendicular d_{\perp} corresponde à distância média medida de centro a centro das micelas, posicionadas lateralmente (fase nemática) e lateralmente na mesma bicamada (fase lamelar). O espaçamento paralelo, $d_{//}$, corresponde à distância média medida de centro a centro das micelas, porém posicionadas face a face, para a fase micelar nemática, e posicionadas face a face e em camadas subsequentes, como na fase micelar lamelar. A Figura 4.76 mostra o esboço que dá idéia dos arranjos micelares, com alguns parâmetros ($d_{//}$, d_{\perp} e d_w).

As análises dos dados obtidos por difração de raios X permitem ainda interpretar e compreender o efeito da adição de sal na estrutura, organização e as formas micelares, nas respectivas fases micelares nemática e lamelar. Por exemplo, o padrão difuso (anel) da fase isotrópica é cada vez mais acentuado com o acréscimo do CsCl, enquanto o diâmetro do anel é diminuído. O aumento do diâmetro está associado com o aumento de diâmetro micelar médio,

consequentemente com o aumento do tamanho micelar. O aumento da difusividade do anel é consequência dos íons Cs (Cs^+) que aderem à superfície da micela, que é aniônica (negativa), devido, principalmente, a interações (forças) coulombianas atrativas e outras, menos intensas, como estéricas, hidratação, Debye, pontes de hidrogênio, hidrofóbicas, hidrofílicas, etc.

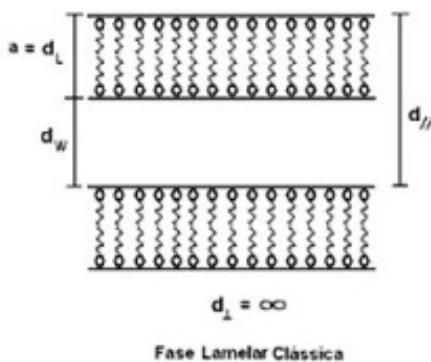
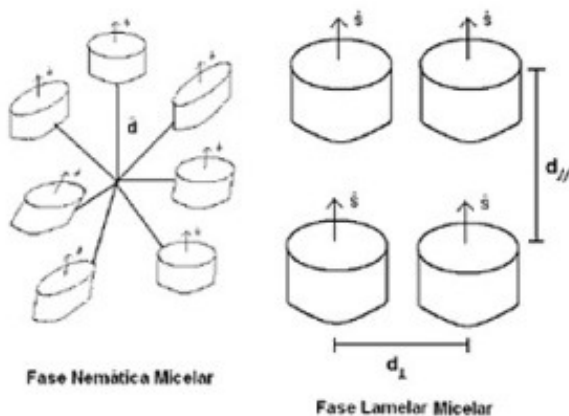


Fig. 4.76 – Esboço dos parâmetros micelares $d_{//}$, d_{\perp} , d_L e d_w .

A espessura das camadas de água (d_w), intercaladas entre as bicamadas de surfactante, pode ser determinada usando-se a expressão

$$dw = d_{//} - d_L \quad (4.16)$$

onde $d_{//}$ é a distância paralela determinada pela equação de Bragg, para o 1º máximo de difração, d_L é o valor da espessura da bicamada, e é obtido a partir das dimensões da molécula do surfactante, que é constante e correspondendo ao dobro do comprimento da molécula de APFO, isto é, aproximadamente 22 Å ($l_{APFO} \approx 11$ Å) [26, 39]. Assim, alguns parâmetros físicos, como volume micelar (V_m), número de agregação micelar (n), espaçamentos de bicamadas (d_L), fator de forma (S_f), espessura de camada de água (d_w) e fração de água entre bicamadas (f), quando sujeitos à variação de temperatura e concentração, podem ser determinados.

Os procedimentos neste estudo envolvem medidas sobre o filme fotográfico:

- da separação entre os máximos de intensidade pico a pico de primeira ordem do padrão de difração, na direção equatorial
- da separação entre os máximos de intensidade pico a pico das bandas laterais, na direção meridional.

Usando as figuras de difração obtidas neste trabalho, calculamos o número de agregação micelar (número de moléculas de surfactante por micela), nas amostras binárias e ternárias (com sal), os volumes, os raios micelares, o fator de forma S_f e as frações de água nas bicamadas.

A Tabela 4.4 mostra resultados dos cálculos do diâmetro do anel dos compostos na fase isotrópica (d_0), distâncias interplanar (paralela $d_{//}$) e lateral (perpendicular d_{\perp}) das figuras de difração, volume micelar, raio micelar e número de agregação micelar, espessura da camada de água e percentual de água entre as bicamadas, em várias temperaturas.

O número de agregação micelar n é obtido pela razão entre o volume micelar e o volume do surfactante, através da equação

$$n = \frac{V_{mc}}{V_{APFO}} \quad (4.17)$$

O volume micelar V_{mc} é calculado nas fases nemática e lamelar assumindo arranjo hexagonal das micelas (no caso lamelar, nos planos das bicamadas). Neste modelo, assumimos as micelas como tendo a forma de um elipsóide oblato, de raio maior b e raio menor a , de volume igual a $(4/3)\pi a^2 b$. Para cálculos com medidas na direção perpendicular, entretanto, deve-se fazer uma correção, tanto para a fase isotrópica quanto para a fase lamelar. As correções são necessárias devido ao tipo de estrutura nas bicamadas, formada por discos micelares [13, 56]. Para a fase lamelar, o espaçamento interplanar $d_{//}$ é dado por

$$d_{//} = dw + 2l \quad (4.18)$$

onde d_w corresponde ao espaçamento entre as bicamadas e l é o comprimento da cadeia fluorocarbônica do íon APFO, igual a 11 Å [13, 57]. Assim, com as dimensões geométricas da molécula de APFO conhecidas e com os valores de $d_{//}$ medidos, a espessura das camadas de água d_w pode ser calculada, (Tabela 4.4).



Fig. 4.77 - Forma da micela tipo disco com relação à orientação da amostra.

As regiões isotrópica, nemática e lamelar são também analisadas, e os volumes micelares, estruturas das micelas, e o tamanho micelar ou número de agregação, próximos da transição isotrópico-nemático, são calculados. O volume na região isotrópica V_0 é calculado pela equação,

$$V_0 = \frac{3}{4} \sqrt{3} \phi_{APFO} (d_0)^3 \quad (4.19)$$

onde ϕ_{APFO} é a fração de volume de APFO, e d_0 é a medida do diâmetro do anel difuso. O volume micelar na fase nemática e lamelar é calculado por,

$$V_{mc} = \frac{2 \cdot \phi_{APFO} d_{||} \cdot (d_{\perp})^2}{\sqrt{3}} \quad (4.20)$$

A forma de estrutura micelar pode ser encontrada calculando o fator de forma micelar S_f . Este fator de forma micelar pode ser obtido através de $d_{||}$ e d_{\perp} , diretamente do padrão de difração de raios X de uma quantidade relacionada com a assimetria micelar p , expressa pela razão entre $r_{<}$ e $r_{>}$ ($r_{<} = a$ e $r_{>} = b$ no modelo elipsoidal oblato).

$$p = \frac{r_{<}}{r_{>}} \quad (4.21)$$

Sendo que p , então, representa a excentricidade micelar.

Para o cálculo do fator de forma micelar, utilizam-se as equações 4.22, para $p > 1$ e 4.23, para $p < 1$.

$$S_f = (p^2 - 1)^{-\frac{1}{2}} \tan^{-1}(p^2 - 1)^{\frac{1}{2}} \quad (4.22)$$

$$S_f = (1 - p^2)^{-\frac{1}{2}} \ln \frac{1 + (1 - p^2)^{\frac{1}{2}}}{p} \quad (4.23)$$

Se $p > 1$, a micela possui a forma estrutural de um elipsóide prolato e, se $p < 1$, possui a forma estrutural de um elipsóide oblato.

A fração total (f) de água existente na bicamada pode ser calculada a partir da relação com as seguintes grandezas: área interfacial por grupo de cabeça polar na interface surfactante/água, A ($A = a_0 = v/l = 28,7 \text{ \AA}^2$); volume molecular v ($v = 352,3 \text{ \AA}^3$); fração de volume de surfactante ϕ_A e distância interplanar $d_{//}$, calculada a partir das medições nos raios-X.

Para uma bicamada ($d_{\perp} = (1-f) \phi d_{//}$), a fração f total do volume é água e, então, a área de superfície é dada por,

$$A = 2v(1 - f)\phi_A d_{//} \quad (4.24)$$

sendo f obtida por,

$$f = 1 - (\phi_A d_{//} a_0) / 2v \quad (4.25)$$

Os cálculos de todos os parâmetros discutidos acima estão mostrados na Tabela 4.4. A tabela mostra alguns cálculos que merecem atenção pelos resultados apresentados: o espaçamento interplanar (fase lamelar) diminui com o aumento da temperatura, sendo de 44 \AA em $T = 16 \text{ }^\circ\text{C}$, de 43 \AA em $T = 18 \text{ }^\circ\text{C}$ e de 39 \AA em $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$. A fração de água entre as bicamadas aumenta com o aumento de temperatura, sendo $18,8 \%$ em $T = 16 \text{ }^\circ\text{C}$, de $20,5 \%$ em $T = 18 \text{ }^\circ\text{C}$ e de $27,4 \%$ em $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$, comportamento esperado, pois há expansão volumétrica de água. Entretanto, como explicar a diminuição do espaçamento interplanar com a elevação da temperatura? Acreditamos que a única explicação possível é baseada no fato de que a bicamada na fase lamelar não é infinita (clássica), mas finita, sendo constituída por defeitos preenchidos por água, cujas moléculas ficam acomodadas dentro das bicamadas. Com o aumento da temperatura, as moléculas de APFO adquirem energia, aumentando a vibração dentro das bicamadas, afastando-se uma da outra. A bicamada fica mecanicamente menos resistente e, somado à pressão de vapor, que aumenta com a temperatura, fica suscetível a rompimentos. Ao romper-se, permite a passagem de água que, ao entrar nas bicamadas, diminui o volume entre elas. Assim, o efeito final é a

aproximação das bicamadas, comprovado pelas medidas com raios X. O padrão de difração da fase lamelar de amostra com 2,5 % de CsCl e 45 % de APFO está mostrado na Figura 4.75. Vemos claramente a ausência de bandas laterais difusas (d_{\perp}) nos filmes, indicando ausência de estruturas micelares. A Figura 4.75(c) mostra um platô, de intensidade 78 u/r, comprovando a inexistência de picos de reflexão, como os mostrados em (b) da mesma figura (4.75).

W_{APFO} (%)	W_{CsCl} (%)	Rx	d_o (Å)	(V_o) (Å) ³	$d//$ (Å)	d_{\perp} (Å)	T (°C)	V_{inc} (Å) ³	R_{inc} (Å)	n	d_w (Å)	p	S_f	f
45		fig. 4.69	37,40	30600	-	-	35,0	-	16,07	61,10	-	-	-	
45	2,5	fig. 4.70	55,00	97300	-	-	35,0	-	32,49	258,66	-	-	-	
45		fig. 4.71	-	-	35,82	44,77	25	37300	20,13	99,2	-	0,8000	0,948	
45	2,5	fig. 4.72	-	-	44,25	-	16,0	-	-	-	22,25	-	1,2280	1,8892
45	2,5	fig. 4.73	-	-	43,37	-	18,0	-	-	-	21,37	-	1,1860	2,0505
45	2,5	fig. 4.74	-	-	42,31	53,84	26,5	63700	26,30	169,5	20,31	0,7860	0,9630	2,2448
45	2,5	fig. 4.75	-	-	39,60	-	25,0	-	-	-	17,60	-	1,1930	2,7415

Tab. 4. 4 – Cálculos realizados a partir das figuras de difração de raios X das amostras 2 e 45.

4.7 FORMAÇÃO DE VESÍCULAS EM BAIXAS CONCENTRAÇÕES DE APFO E ALTAS DE CsCl

Esta seção trata de estudos realizados na região do diagrama de fases binário APFO/H₂O, onde a concentração de APFO é pequena ($W_{\text{APFO}} < 9\%$, por peso total) e somente existe a fase homogênea micelar isotrópica (tipo disco), quando o sal eletrolítico monovalente CsCl é adicionado, em várias proporções, à mistura APFO e H₂O. Vários métodos experimentais foram utilizados objetivando detectar, diretamente ou indiretamente, possíveis alterações na fase isotrópica micelar, sejam mudanças estruturais, de forma, de tamanho dos agregados micelares ou, até mesmo, a indução de novas fases, com estrutura micelar ou outra qualquer, conhecida na literatura ou não.

O estudo da influência de CsCl é mostrado nas seções seguintes para duas situações distintas: amostra 35 e amostra 36, conforme indicado Tabela 4.1. As amostras 33 e 34, da mesma série, com 6% APFO e 2% e 3% CsCl, também foram estudadas, porém, devido às baixas temperaturas, não foram registradas imagens, obstruídas por condensações no tubo capilar e lentes do microscópio. A condensação de vapor de água durante a formação das vesículas ocorreu porque o gradiente de temperatura entre a amostra e o laboratório (climatizado) era alto, impondo-nos limitações de adaptação nos equipamentos, que eliminassem o problema.

Amostras com baixas concentrações de CsCl ($W_{\text{CsCl}} < 2\%$) não apresentam qualquer evidência de mudanças significativas na fase isotrópica, sendo a única alteração observada à elevação das temperaturas de transição de fases, na transição isotrópico-cristalino.

4.7.1 Microscopia óptica polarizante

A amostra 35 (6% APFO, 4 % CsCl, e 90 % H₂O) foi observada no microscópio, como informado no subitem 3.7.1. A temperatura do sistema de refrigeração foi variada mecanicamente em “passos pequenos” para que fosse possível ajustar foco e ampliação apropriada para registrar os eventos na gravação das imagens pelo sistema interfacial com o computador.

As imagens registradas, Figuras 4.78 e 4.79, em várias temperaturas, mostram texturas indicando coexistências estruturais bem diferenciadas: i) do tipo esferolítico ou “droplests”, caracterizada por

figuras de interferência formando cruzes de extinção no centro do esferóide de aparência similar à cruz de malta, e de regiões altamente birrefringentes, na forma de “pétalas” (quatro, para cada esferóide), na tonalidade amarela, indicando tratar-se de estruturas com camadas múltiplas. Estes esferóides possuem grande mobilidade, e uma pequena pressão manual no recipiente que os contém (microslídes) produz movimentos hidrodinâmicos indicativos de que estes agregados esferoidais estão em suspensão, ou seja, flutuando na solução. Girando o suporte móvel do microscópio, os braços da cruz giram no mesmo sentido de rotação do suporte, e o centro da cruz não sofre alterações, para os esferóides menores. Entretanto, para os maiores, há algumas alterações (raras), indicando assimetrias estruturais. Estas estruturas esferoidais são chamadas de estruturas vesiculares ou vesículas e possuem diferentes tamanhos, atingindo diâmetros que as identificam como vesículas multilamelares gigantes com grande polidispersidade. ii) do tipo esferulítica e cujo polimorfismo, quando comparado com as dimensões dos agregados vesiculares discutidos anteriormente é, em média, maior, porém a densidade deste tipo de agregado, esferóide/por unidade de volume, é menor. A textura deste tipo de esferóide se caracteriza pela inexistência das figuras de interferência na forma de cruz de malta e das “pétalas” birrefringentes, que são substituídas por grandes regiões escuras (extinção) que abrangem praticamente todo o diâmetro dos esferóides. Apenas quatro regiões muito estreitas, birrefringentes, de cor amarela, são observadas. Esta configuração óptica caracteriza também estrutura esférica, porém formada de poucas camadas (bicamadas múltiplas) ou, formada por camada única - unicamada (bicamada), cuja parte interna é preenchida com água, o que explica a grande região escura nestes esferóides: a água é opticamente isotrópica e, como a amostra está entre polarizadores cruzados, nenhuma luz passa através dela, aparecendo a região escura em quase todo o esferóide. Assim, estes agregados também são identificados como vesículas, de grandes dimensões e polimórficos, mas se distinguem das vesículas discutidas no item i, por serem constituídas por camadas únicas ou um número muito reduzido de camadas múltiplas. Chamamos estas estruturas de “vesículas unilamelares”. iii) do tipo não esféricas, isto é, enquanto a textura esferulítica tem agregados com simetria esférica (vesículas), as não esféricas possuem estruturas simétricas cujos arranjos moleculares estão agrupados na forma cilíndrica ou outro arranjo desconhecido ou, ainda, na forma esferoidal deformada. Neste último caso, devido às grandes dimensões dos agregados, implicando

em superfícies flexíveis e conseqüentemente facilmente deformáveis por tensões mecânicas ou por forças de interação molecular entre os agregados vesiculares e as paredes do recipiente que os contém, entre os próprios agregados, agregações causadas por pressões hidrostáticas, pelo campo gravitacional devido ao peso destes agregados gigantes que os fazem precipitar na solução, entre outros.

As Figuras (a), (c) e (d) na Figura 4.78 mostram a existência de grandes quantidades de agregados esferoidais identificados pelas figuras de interferência de extinção na forma de cruz de malta, coexistindo com agregados cujas regiões centrais são escuras. A Figura 4.78 (b) mostra uma região da amostra focada na região superior do microscópio, enquanto a região inferior aparece difusa (sem foco). São observados somente agregados com as cruzes de malta flutuando na solução, indicando que outros tipos de agregados estão localizados no fundo do microslide, provavelmente devido à ação gravitacional.

O tipo não esférico é raramente identificado nos estudos com microscopia óptica polarizante, e muita atenção é necessária para estudá-lo. A densidade das estruturas não esféricas é baixa comparada com as outras estruturas, mas algumas delas podem ser visualizadas na Figura 4.79, onde a forma cilíndrica é facilmente identificada devido ao tamanho dos agregados (também enormes). O polimorfismo e o arranjo molecular não são conclusivos, tendo em vista as dificuldades encontradas no estudo óptico com este tipo de organela, mas podemos afirmar que são estruturas vesiculares gigantes de forma geométrica cilíndrica. Algumas destas vesículas cilíndricas fluem livremente na solução, enquanto outras ficam fixas, por aderência, nas paredes do

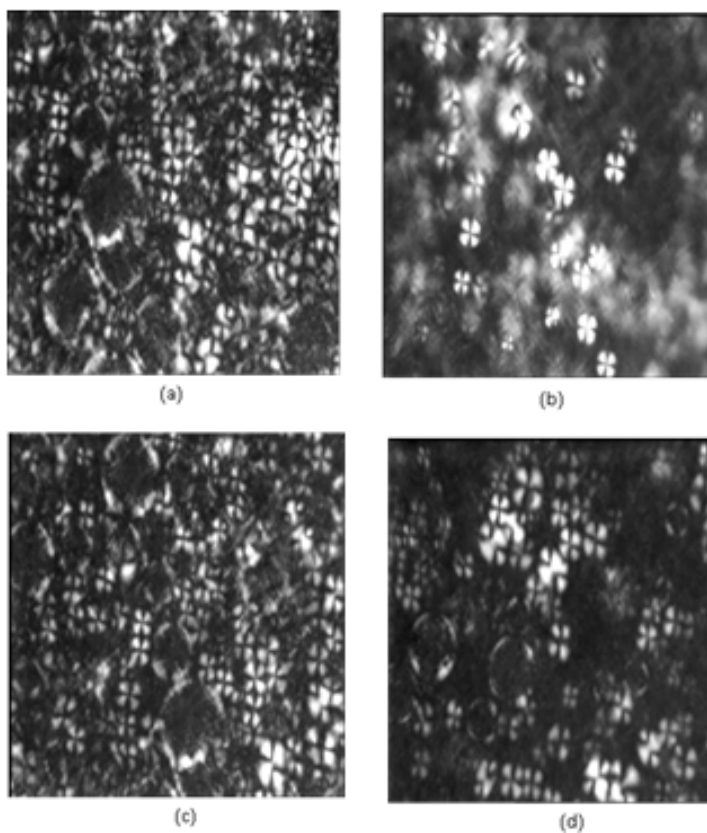


Fig. 4.78 – Imagens a), b), c) e d), obtidas com microscopia polarizante de amostras com 6% APFO, 4% CsCl e 90% H₂O, mostram estruturas esferoidais (doplets) de vários tamanhos. $T \approx 19^\circ\text{C}$.

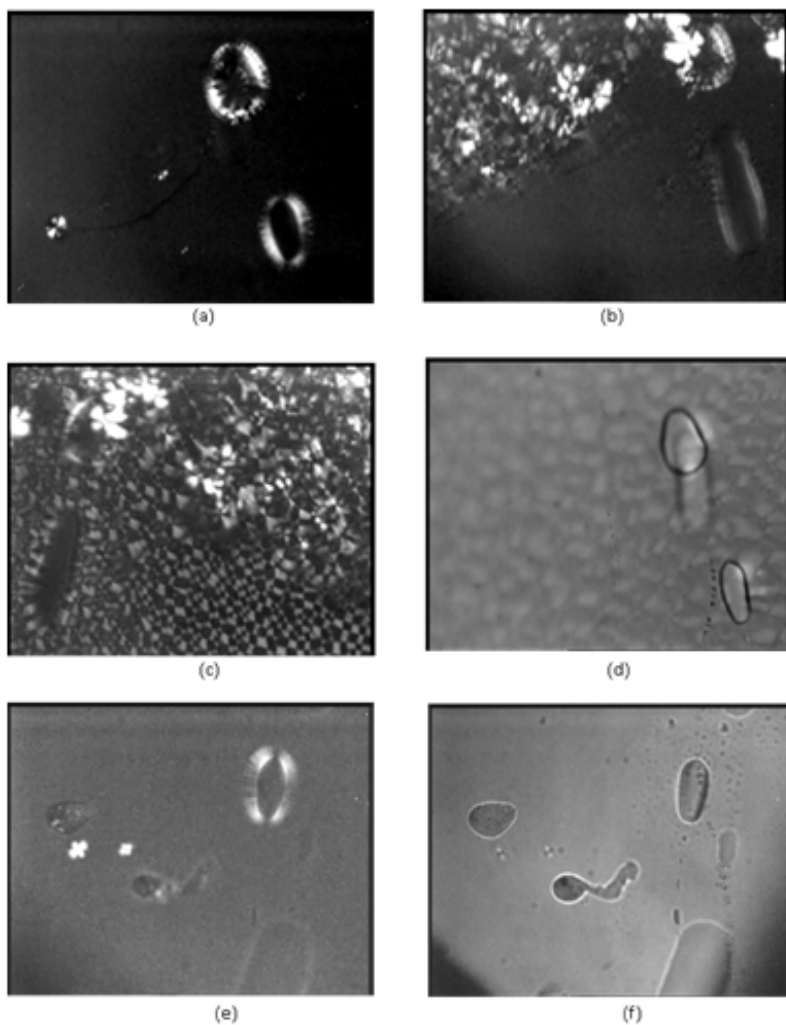


Fig. 4.79 – Imagens a), b), c), d), e), e f), obtidas com microscopia polarizante de amostra com 6% APFO, 5% CsCl e 91% H₂O, mostram texturas esferoidais e cilíndricas. T \approx 26 °C

recipiente, provavelmente causado pelo aumento de interação das moléculas de PFO⁻ da camada externa da vesícula, devido à maior área

superficial, aumentando assim a área de contato destas em relação às vesículas discutidas em i) e ii).

As figuras com as micrografias seguintes estão mostradas apenas para ilustrar outros tipos de estruturas quando são realizados experimentos em amostras com gradientes na concentração e temperatura: fases lamelar, nemática, isotrópica e esferulítica são observadas coexistindo nestas condições.

Este é um assunto muito interessante para ser estudado em trabalhos futuros, sendo que técnicas experimentais de microscopia eletrônica, combinadas com técnicas de congelamento rápido, nestas amostras, podem reforçar as discussões feitas aqui. A grande região escura formada por água vista em alguns esferóides, ao ser utilizado o congelamento rápido com nitrogênio líquido, congelará e, ao congelar, expandirá de volume, acarretando a quebra da bicamada do esferóide, fragmentando-o, e estes fragmentos serão facilmente visualizados com microscopia eletrônica.

Os resultados obtidos, e discutidos nesta seção indicam que em baixas concentrações de APFO e altas concentrações de CsCl a fase micelar isotrópica presente no sistema binário APFO/H₂O é enormemente modificada quando o CsCl é adicionado à solução diluída. Dependendo da concentração de CsCl, novas estruturas são formadas: mantendo a concentração de APFO fixa, em 6% por peso total, e variando a concentração de CsCl na solução, de 0 a 1,5% de CsCl (peso total), não são observadas qualquer alteração significativa na região de existência da fase isotrópica micelar, porém a temperatura em que ocorre a cristalização (solidificação), na transição de fases isotrópico-cristal, é proporcionalmente aumentada à medida que o CsCl é adicionado. Em concentrações maiores 1,5% CsCl, a adição do CsCl também afetou as temperaturas das transições de fases porém, sem a transição do isotrópico para cristal porque o sal CsCl induziu regiões estruturalmente diferenciadas entre elas. Estas regiões são formadas por estruturas esferoidais (em sua grande maioria) e estruturas cilíndricas (poucas) dispersas na solução, chamadas de agregados vesiculares, ou, vesículas. Apresentam grande polimorfismo de tamanho, são polidispersas e são constituídas de bicamadas múltiplas (vesículas multilamelares) e bicamadas simples (vesículas unilamelares). Como possuem diâmetros muito grandes, são vesículas gigantes, podendo, inclusive, precipitar devido à ação gravitacional. Há possibilidades da existência de outros tipos de estruturas, como lamelas fragmentadas, porém nossas técnicas ou medidas são limitadas para comprová-las.

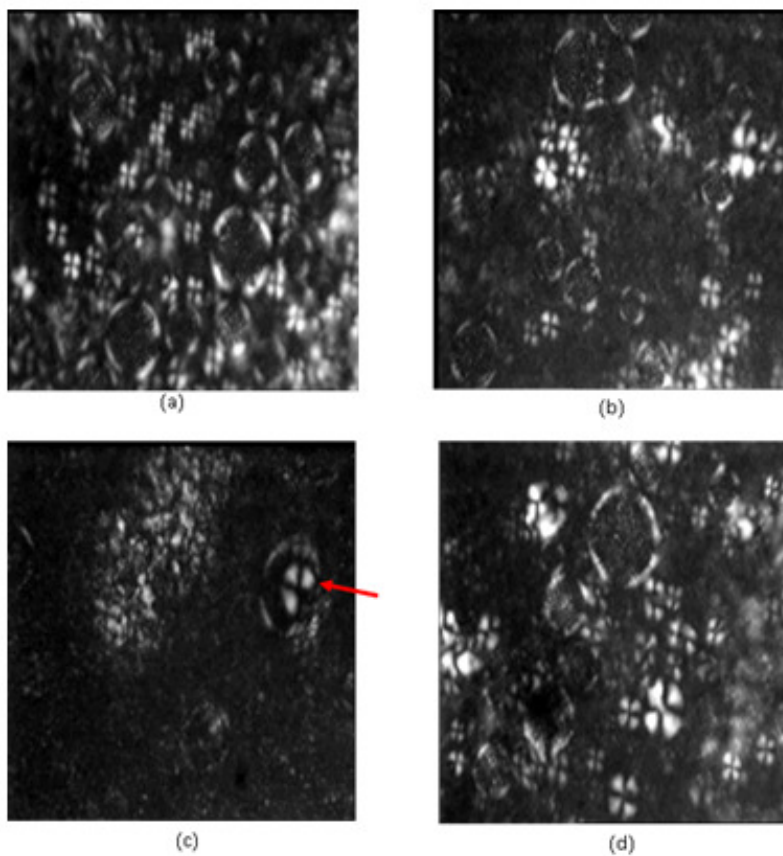


Fig. 4.80 – Imagens a), b), c) e d), obtidas com microscopia polarizante de amostra com 6% APFO, 4% CsCl e 90% H₂O, mostrando estruturas esferoidais (doplets). $T \approx 19^{\circ}\text{C}$.

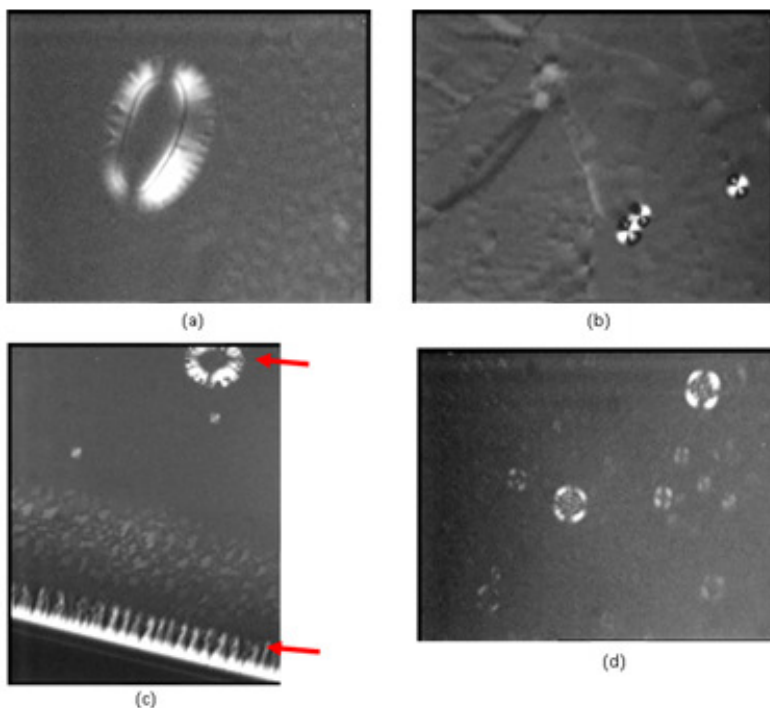


Fig. 4.81 – Imagens a), b), c) e d) obtidas com microscopia polarizante de amostra com 6% APFO, 5% CsCl e 91% H_2O , mostrando estruturas com padrões diferenciados. $T \approx 26^\circ\text{C}$.

A figura 4.82, mostra estruturas de vesículas relativamente pequenas com aspecto esferolítico com formação de cruz de malta, obtidas por Ouriques e Isopo [13, 16].

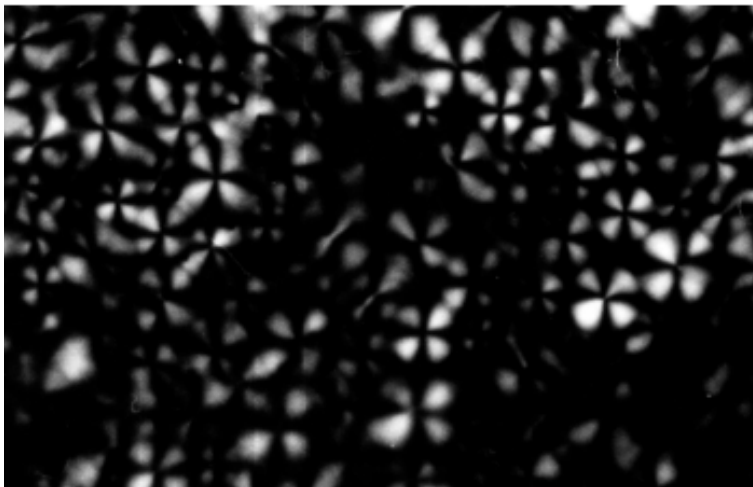


Fig. 4.82 - Esferulitos no APFO/D₂O/NH₄Cl sistema ternário na concentração de APFO 5wt% e solução salina 1 Molal. Sentido de polarização paralela aos bordos da fotografia. Ampliação: 120X [13].

As imagens apresentadas anteriormente foram obtidas através de filmagens com câmera CCD acoplada à lente ocular do microscópio. A amostra foi colocada em uma mesa com controle de varredura manual de duas dimensões, que estava conjugada com o sistema de refrigeração (descrição no Cap. 3). A dimensão de profundidade é um ajuste da regulagem de foco do próprio microscópio. O sistema óptico via câmera estava acoplado a um microcomputador Laptop via USB, de onde se observaram as mudanças de fases, a formação, fusão e extinção de vesículas, em função da temperatura. Estas imagens foram registradas por várias horas na observação das amostras 35 e 36 (Tabela 4.1). Das filmagens realizadas, foram capturadas as imagens estáticas específicas, mostrando o grande número de vesículas, sua autoformação, sua fusão, sua extinção com a temperatura, e ainda várias formas que puderam ser interpretadas como vesículas gigantes.

4.7.2 Distribuição vesicular

A Figura 4.84 mostra o histograma da distribuição das vesículas em função do diâmetro médio para somente as estruturas esféricas. Os valores foram medidos em micrografias onde, no caso da Figura 4.85, identificam-se 66 vesículas esféricas bem definidas. A observação visual da micrografia, bem como o próprio histograma, revelam a polidispersidade no sistema estudado (presença de vesículas de vários tamanhos). Como podemos ver no histograma, a maior parcela da distribuição é formada por vesículas enormes, com diâmetros médios entre 10 e 30 μm , porém existe a presença, aproximadamente constante, de estruturas bem maiores, chegando a atingir até 119 μm em diâmetro.

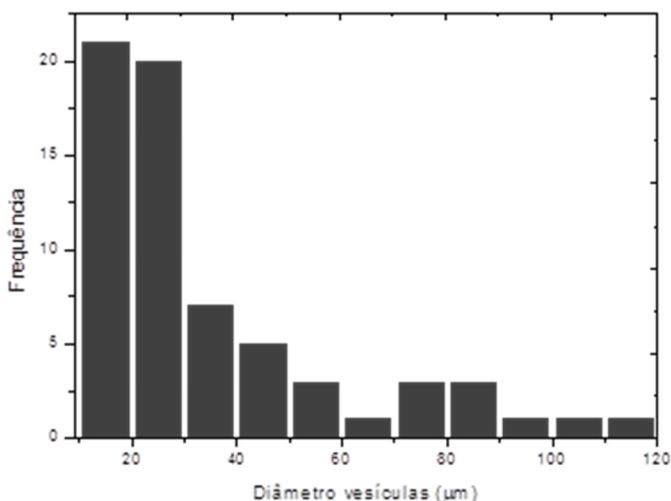


Fig. 4. 83 - Histograma de imagem microscópica com um universo de 66 vesículas nitidamente visualizadas e identificadas.

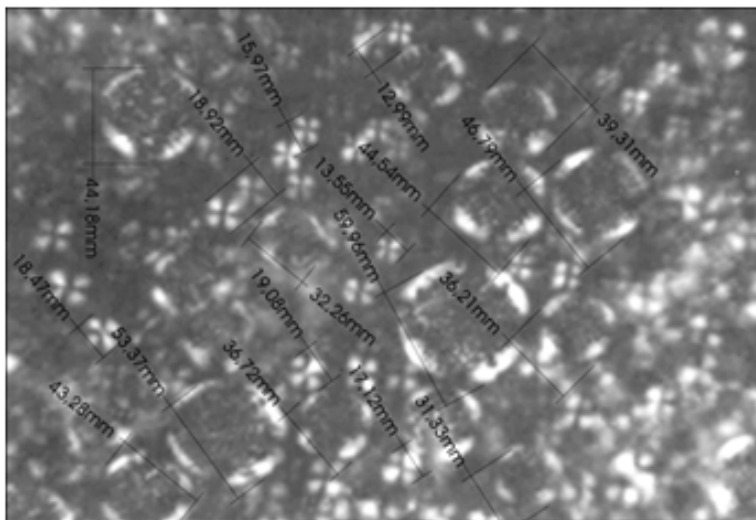


Fig. 4.84 – Imagem utilizada (vários filmes) para as medidas de diâmetro das vesículas e construção do histograma frequência por diâmetro. As vesículas representadas com as medidas é parcial. O objetivo disto foi evidenciar como foram feitas as medidas das vesículas.

4.7.3 Cálculo dos aglomerados

Com base na teoria de Israelachvili [16, 27] para a formação de vesículas e nas formas geométricas de vesículas previstas por Tanford, foi elaborada uma simulação, no Microsoft Excel, para o cálculo do número de moléculas presentes nas vesículas esféricas encontradas em nossos experimentos.

As expressões utilizadas e grandezas presentes no cálculo são apresentadas nas equações 4.26 a 4.28 e na Figura 4.86. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.5 e visualizados na Figura 4.87.

$$\pi D^2 = \tilde{n}_0 a_0 \quad (4.26)$$

$$\pi(D - 2d)^2 = \tilde{n}_i a_0 \quad (4.27)$$

$$\tilde{n} = \pi[D^2 + (D - 2d)^2] / a_0 \quad (4.28)$$

$a_0 = 0,287 \text{ nm}^2$ - área da cabeça,
 $l = 0,11 \text{ nm}$ - comprimento da cauda,
 R = diâmetro externo da vesícula.
 r = diâmetro interno da vesícula.

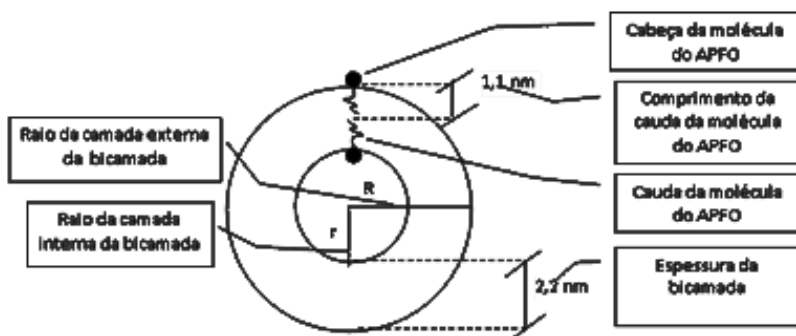


Fig. 4.85 – O esboço da figura mostra em corte uma vesícula esférica, seu raio interno e externo, o monômero com cabeça, suas dimensões e como se distribui sobre a bicamada da vesícula.

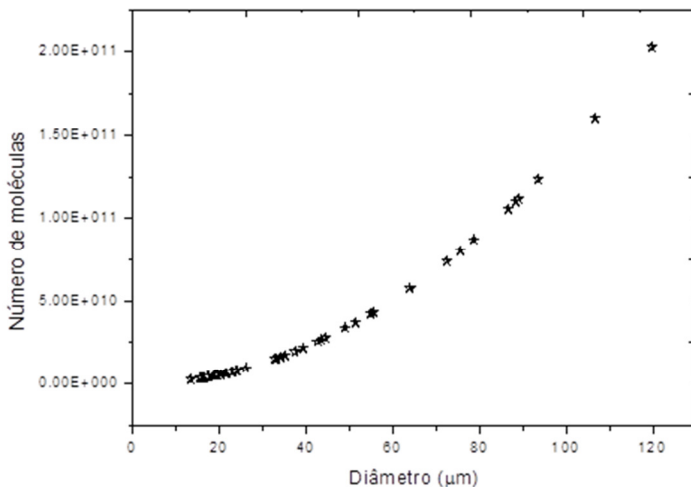


Fig. 4.86 – Número de moléculas em função do diâmetro das vesículas

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.5, e o gráfico da Figura 4.86 mostra a curva do número de moléculas em função do diâmetro medido das vesículas.

Para verificar a consistência dos cálculos resultantes sobre o número de moléculas presentes nas vesículas, calculamos previamente o número mais provável de moléculas individuais de cada componente do composto no volume da amostra. Os cálculos utilizando propriedades químicas das substâncias APFO, CsCl e H₂O indicam a presença aproximada de $4,49 \times 10^{22}$ moléculas de H₂O; $2,88 \times 10^{20}$ moléculas de APFO; e $2,18 \times 10^{20}$ moléculas de CsCl no volume $1,413 \text{ cm}^3$ do composto (6% APFO, 4% CsCl, 90% H₂O) no capilar cilíndrico (7 x 50) mm.

A Tabela 4.5 apresenta, nas três primeiras colunas, as medidas de diâmetro das vesículas filmadas, bem como sua conversão para a escala apropriada. Nas colunas 4 a 9, são apresentados os valores calculados para outras características geométricas das vesículas observadas.

Algumas dessas grandezas estão definidas na Figura 4.86 e outras estão definidas abaixo. A coluna 10 traz o número de moléculas calculado para cada vesícula, em função de seu diâmetro.

Re – Raio externo da bicamada;

Ase – Área da esfera externa da vesícula;


Cae – Área topo cadeia fluorocarbônica - parte externa da bicamada

Ri – Raio interno da bicamada

Asi – Área interna da bicamada

Cai - Área topo cadeia fluorocarbônica - parte interna da bicamada

NTM – Número total de moléculas na vesícula

D(μm)	D (x10 ⁴) (nm)	Re (x10 ³)	Ase (x10 ⁸)	Cae (x10 ⁹)	Ri (x10 ³)	Asi (x10 ⁸)	Cai (x10 ⁹)	NTM (x10 ⁹)
13,40	1,34	6,70	5,64	1,97	6,70	5,64	1,96	2,53
15,60	1,56	7,80	7,64	2,66	7,80	7,64	2,66	3,43
15,80	1,58	7,90	7,84	2,73	7,90	7,84	2,73	3,51
16,20	1,62	8,10	8,24	2,87	8,10	8,24	2,87	3,69
								
89,08	8,91	44,50	249	86,9	44,5	249	86,9	112
93,58	9,36	46,80	275	95,9	46,8	275	95,8	123
106,74	10,70	53,40	358	125	53,4	358	125	160
119,92	12,00	60,00	452	157	60,0	452	157	203

Tab.4. 5 – Dados calculados a partir das medidas de diâmetro vesicular. A primeira coluna mostra as medidas dos diâmetros das vesículas. As demais colunas são resultados dos cálculos utilizando as equações 4.26 a 4.28.

4.7.4 Considerações gerais sobre a influência do sal CsCl na formação de novas estruturas

As amostras estudadas permitiram inferir um comportamento geral dos efeitos da variação da concentração de sal e fazer comparações com alguns resultados encontrados na literatura.

Foi observada a formação espontânea de vesículas de vários tamanhos e formas durante processo de resfriamento da amostra, da fase micelar isotrópica, para a região birrefringente, imediatamente após o término da transição, nas temperaturas de aproximadamente 27 °C para a amostra 36 e de aproximadamente 19 °C para a amostra 35 (Tabela 4.1). Durante as observações, foram identificadas texturas típicas de estrutura lamelar, vesículas esferoidais uni e multilamelares, grandes e pequenas, vesículas cilíndricas de grandes dimensões, porém sem identificação quanto a serem uni ou multilamelares. Foram observadas ainda precipitações dos agregados maiores devido à ação do campo gravitacional, fusão de vesículas, movimentos hidrodinâmicos das vesículas indicando serem agregados em suspensão (dispersos) na solução, aderência de agregados maiores nas paredes do recipiente contendo a amostra e deformabilidade mecânica relativamente fácil das superfícies das vesículas maiores quando em contato com outras superfícies vesiculares ou superfícies rígidas das paredes dos recipientes.

Algumas amostras apresentaram separação de fases durante o processo de resfriamento, no término da transição da fase isotrópica para a birrefringente, formando duas regiões bem distintas: uma isotrópica, rica em água, na parte superior, e outra altamente birrefringente, rica em APFO e CsCl, na parte inferior do recipiente (Figura 4.88). Nesta situação de separação de fases, agitando-se o tubo contendo a amostra, manualmente e suavemente, para evitar-se a formação de espumas, a região birrefringente voltava a ocupar todo o volume da amostra, ficando esta altamente iridescente, com cores amarela, violeta, azul, vermelha, etc. (Figura 4.89). Nesta configuração, mantendo-se constante a temperatura, a textura óptica manteve-se constante por vários dias (± 3 dias), indicando uma certa estabilidade do sistema. Após este período, a textura foi perdendo essas cores, tornando-se uma textura amarelo-pálida. Este efeito pode ser interpretado como a dinâmica na formação de estruturas esféricas que, devido à simetria, adquire uma aparência isotrópica.

As figuras que seguem mostram alguns dos fenômenos observados: a Figura 4.88 mostra tubos de teste com a amostra altamente birrefringente, colorida, com domínios nas cores azul, amarelo vermelho, em varias tonalidades, altamente fluida.

A Figura 4.90 (a), mostra o fenômeno da fusão [60, 26] de vesículas esferoidais gigantes, enquanto (b), a fusão de vesículas cilíndricas [59].

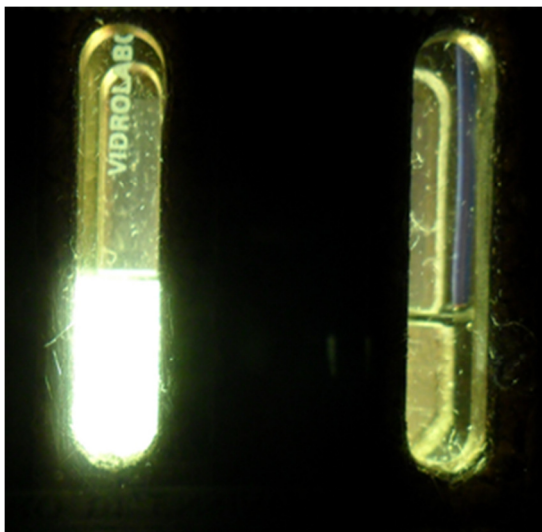


Fig. 4.87 - Amostra 35 (6% APFO, 4% CsCl, H₂O) o primeiro tubo mostra a separação de fases quando resfriada. O segundo é um tubo com água, acoplado ao sistema de refrigeração, com o sensor de temperatura como referência.

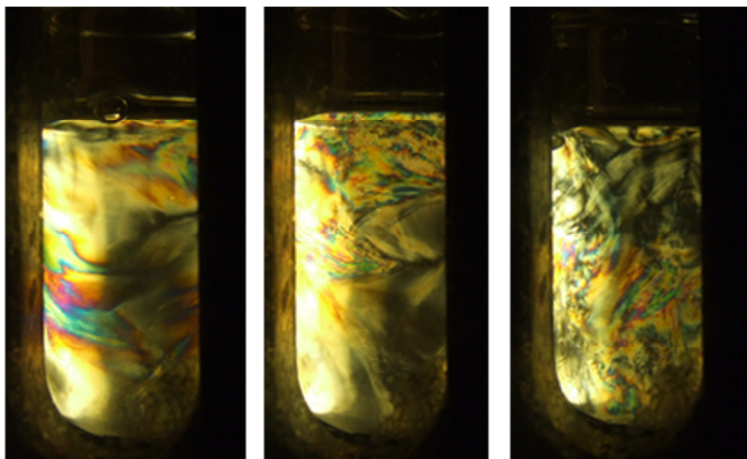


Fig. 4.88 – Amostras iridescentes após agitação suave.

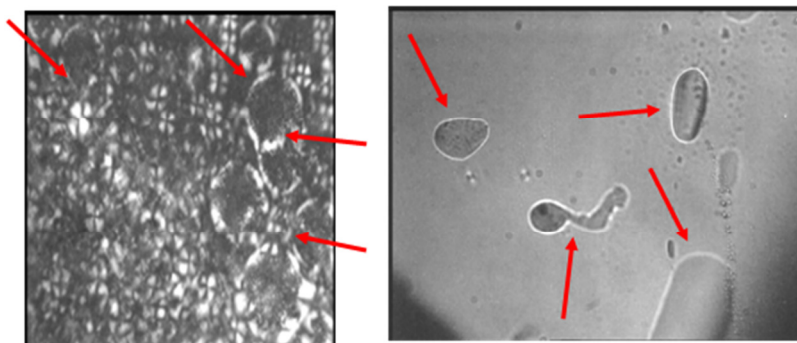
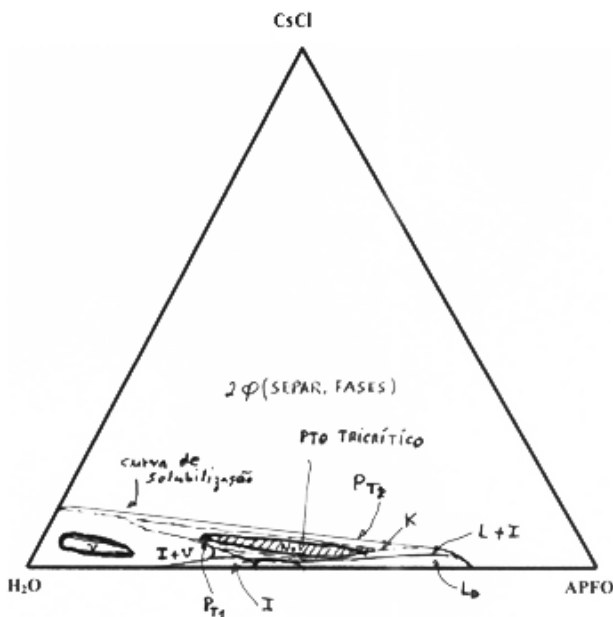


Fig. 4.89 – a) Fusão de vesículas esféricas b) Fusão de vesículas cilíndricas

4.8 DIAGRAMAS DE FASES

Após os resultados obtidos com diversas técnicas experimentais e análise dos resultados, foram elaborados diagramas de fases triangulares para o sistema com três componentes APFO/ H_2O /CsCl.

Os diagramas de fases estão mostrados nas Figuras 4.91, 4.92 e 4.93. O diagrama triangular completo da Figura 4.91 mostra a localização das regiões de fases, das coexistências de fases e vesículas, juntamente com as linhas de fronteiras, delineadas de maneira aproximada, servindo como guia para facilitar a visualização das fases, na temperatura $T = 30^\circ\text{C}$. Os diagramas triangulares parciais ampliados mostrados nas Figuras 4.92 e 4.93 foram elaborados para mostrar, em detalhes, as regiões do diagrama da Figura 4.91 e a evolução das regiões de fases com a temperatura, para duas temperaturas distintas, $T = 10^\circ\text{C}$ e $T = 20^\circ\text{C}$ (Figuras 4.92 e 4.93, respectivamente).



4.90 - Diagrama de fases triangular nas coordenadas APFO, CsCl e H_2O e temperatura $T = 30^\circ\text{C}$. I - fase micelar isotrópica; N_D - fase micelar nemática (região hachurada); L_D - fase micelar lamelar; K - fase cristalina; v - região vesicular. I+ N_D , I+ L_D , I+K - regiões de coexistência de fases; P_{T1} - ponto triplo (I+ N_D + L_D); P_{T2} - ponto triplo (I+K+ L_D).

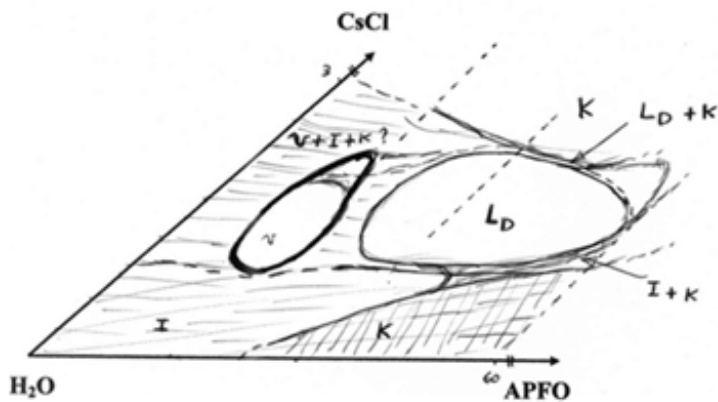


Fig. 4.91 - Diagrama de fases parcial ampliado mostrando detalhes das regiões de fases do diagrama da Figura 4.91, na temperatura $T = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os contornos de fronteira das regiões são aproximadas.

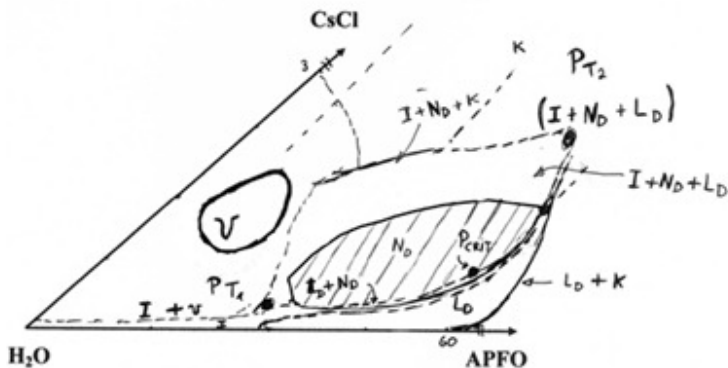


Fig. 4.92 - Diagrama de fases parcial ampliado mostrando detalhes das regiões de fases do diagrama da Fig. 4.91 na temperatura de $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os contornos de fronteira das regiões são aproximadas.

5 CONCLUSÕES

O diagrama de fases da mistura binária contendo o surfactante amônio pentadecafluorooctanoato e água, APFO/H₂O, é enormemente modificado quando os sais eletrolíticos monovalente e divalente fortes, cloreto de Césio (CsCl) e cloreto de cálcio (CaCl₂), são adicionados ao sistema binário.

Dependendo da concentração de cloreto de césio usado, não só mudanças qualitativas são observadas nos diagramas de fases, mas também mudanças quantitativas significativas acontecem: 1) baixas concentrações de CsCl, até 1% CsCl por peso total, adicionados ao sistema APFO/H₂O, alteram qualitativamente o diagrama de fases, aumentando principalmente as temperaturas das transições de fases entre as fases micelares isotrópica, nemática e lamelar, nas transições isotrópico-nemático, isotrópico-lamelar, nemático-lamelar e as temperaturas em que as transições para a fase cristalina ocorrem, independentemente da concentração de APFO em que existem fases líquido-cristalinas. A curva de solubilização é deslocada para temperaturas mais elevadas quando comparada à curva de solubilização da mistura binária, porém o formato geral do diagrama não se altera, permanecendo as mesmas regiões micelares homogêneas isotrópica, nemática e lamelar. Assim, o diagrama de fases para baixas concentrações de CsCl, sendo alterado apenas qualitativamente, significa que, fisicamente, o sistema é idêntico, não havendo alterações nas fases, na quantidade delas e nem modificações estruturais, conforme comprovado pelas técnicas utilizadas. 2) concentrações mais altas de CsCl, maiores que 1%, e dependendo da concentração de APFO e da temperatura, o diagrama de fases binário é alterado quantitativamente, significando o surgimento / desaparecimento de fases, e estas são estruturalmente modificadas, sendo os efeitos causados pela adição de CsCl mais acentuados que os efeitos de temperatura ou concentração de APFO. Em concentrações altas de APFO, à medida que o CsCl é adicionado à mistura de APFO e H₂O, a fase nemática micelar (disco), intercalada entre as fases micelares isotrópica e lamelar, é gradativamente eliminada, desaparecendo completamente para concentrações de CsCl maiores que 2,0%. Concomitantemente, a fase micelar lamelar torna-se uma fase lamelar formada por bicamadas infinitas, porém com defeitos, isto é, bicamadas descontinuas. Essa mudança estrutural e de forma dos agregados micelares é comprovada

pelos estudos com difração de raios X, onde as bandas laterais nas figuras de difração, características de agregados micelares discóticos, são visivelmente suprimidas para altas concentrações de CsCl ($\geq 2,5\%$).

Nas regiões do diagrama de fases binário de baixa concentração de APFO ($W_{\text{APFO}} < 10\%$ por peso total), correspondendo à região onde encontramos a fase micelar isotrópica, mudanças drásticas e inesperadas e, conseqüentemente, despertando grandes interesses, ocorrem com a adição de CsCl em concentrações maiores que 2%. O sal CsCl promoveu o surgimento de novas regiões no diagrama de fases ternário, e estas regiões foram identificadas como sendo constituídas de estruturas vesiculares, ou vesículas, que:

1°) são formadas em grande número por estruturas esféricas (droplets) e, em menor número, por estruturas cilíndricas (raras), coexistindo na solução e encontradas (cilíndricas) somente nas soluções contendo CsCl a 5%;

2°) são polidispersas na forma e tamanho, muitas atingindo dimensões de até 120 μm sendo, assim, denominadas de vesículas gigantes.

3°) As vesículas esféricas são formadas por camadas (bicamadas) simples (vesículas unilamelares) e camadas (bicamadas) múltiplas (vesículas multilamelares). Há a possibilidade de as vesículas unilamelares serem constituídas de algumas bicamadas a mais, porém o estudo realizado não permite tal distinção.

4°) Devido ao tamanho dos agregados vesiculares, estes precipitam na solução depois de decorridos alguns dias, isto é, sofrem a ação do campo gravitacional.

5°) Foi observado o fenômeno de fusão entre vesículas de maiores dimensões.

6°) Por terem grande diâmetro e serem unilamelares, têm superfícies flexíveis, sendo facilmente deformadas mecanicamente.

7°) As vesículas aderem facilmente às paredes do recipiente que as contém, e essa adesão produz deformações superficiais que são responsáveis em grande parte pela forte birrefringência observada, apesar da simetria esférica que possuem.

Estudos teóricos e/ou experimentais são necessários para elucidar e completar os estudos realizados neste trabalho. Enfatizamos três situações extremamente importantes, que merecem atenção especial e que fazem o sistema ser fisicamente interessante: i) A adição de sal CsCl na mistura binária APFO e água induziu estruturas vesiculares sem a necessidade de métodos especiais para formá-las, ou seja, as vesícula

são formadas espontaneamente na solução, simplesmente pela adição de CsCl. Não há na literatura menção da formação espontânea de vesículas gigantes induzidas por sal eletrolítico monovalente forte, em sistemas contendo surfactantes aniônicos, como o APFO. ii) As vesículas são formadas por bicamadas do surfactante APFO, cuja estrutura molecular possui cadeia carbônica simples (cadeia fluorocarbônica única). Temos conhecimento da existência de vesículas formadas apenas por moléculas de surfactante possuindo cadeias duplas e de modelos teóricos prevendo-as. Assim, modelos teóricos que tentem explicar a formação de estruturas vesiculares formadas por moléculas com uma única cadeia carbônica, são necessários. iii) A mistura binária de APFO com água possui, em seu diagrama de fases, um ponto crítico entre as fases micelares nemática e lamelar. Não houve condições de estudos de criticalidade influenciados pela adição do CsCl neste trabalho. Acreditamos que trabalhos concentrados nesse assunto são de grande interesse e podem, juntamente com os assuntos dos itens i) e ii), ser desenvolvidos no futuro.

O cloreto de cálcio, CaCl_2 , mostrou comportamento totalmente inesperado quando comparado ao CsCl. Apesar do CaCl_2 ser um sal altamente solúvel em água, a curva de solubilização da mistura ternária, quando na presença de praticamente qualquer proporção de APFO, acontece em temperaturas elevadas, bem acima da temperatura ambiente ($T > 85^\circ\text{C}$), dificultando os estudos experimentais com este sal. Concentrações altas do sal ($2\% < W_{\text{CaCl}_2} < 3\%$), promoveram separação de fases: fase altamente fluida, isotrópica, e fase densa, gelatinosa, similar em aparência à fase gel (ou coagel). Estudos complementares serão necessários para elucidar os diversos comportamentos inesperados observados no sistema ternário contendo o sal CaCl_2 , sendo imprescindível, em uma primeira etapa, a colaboração do diagrama de fases do sistema APFO/ H_2O / CaCl_2 .

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] DEMUS D.; GOODBY J.; GRAY G. W.; SPIESS H. W.; VILL V. **Physical properties of liquid crystals**. Ed. by Dietrich Demus Aufl. Weinhein – New York, 1999.
- [2] SLUCKIN, T.; DUNMUR, D.; STEGEMEYER, H. **Crystals That Flow**. Taylor & Francis Routledge, 2004.
- [3] COLLINGS, P. J. **Liquid crystals**. Princeton University Press, New Jersey, 1990.
- [4] TANFORD Ch. **Monolayers, micelles, lipid vesicles and biomembranes**. In: Degiorgio V, Corti M, editors. **Physics of amphiphiles: micelles, vesicles and microemulsions**. Bologna: Elsevier Science; 1985. p. 547–662.
- [5] WOODLE M.C. Adv Drug Deliv Rev 1995;16:249–65.
- [6] GRADZIELSKI M. Curr Opin Colloid Interface Sci 2004;9:149–53.
- [7] GRADZIELSKI M. Curr Opin Colloid Interface Sci 2003;8:337–45.
- [8] SVENSON S. Curr Opin Colloid Interface Sci 2004;9:201.
- [9] SCHURTENBERGER P. BERTANI R.; KAENZIG W. J.; Colloid Interface Sci 1986;114:82–7.
- [10] REYNOLDS J.A. **Surfactants and lipid vesicles as tools in biological research**. In: Degiorgio V, Corti M, editors. **Physics of amphiphiles: micelles, vesicles and microemulsions**. Elsevier Science; 1985. p. 555–62.
- [11] KALER E.W.; FALLS A. H. DAVIS H.T.; SCRIVEN L. E.; MILLER WG. J.; Colloid Interface Sci 1982;90:424–43.
- [12] MARTINO A.; KALER E. W. Colloids Surf A 1995;99:91–9.
- [13] OURIQUES G. R. **PhD Thesis**, Leeds University; (1993).

[14] LIMA F.R.R.; **Medidas das Temperaturas de Transição de Fases em Fases Homogêneas Micelares Presentes nos Sistemas Binário Amônio Pentadecafluorooctanoato / Água e ternário Pentadecafluorooctanoato / Água / Sal (NH_4Cl e CsCl) por Técnicas de Transmissão com luz laser, Birrefringência Óptica e Análise Direta com Polarizadores.** Tese de Mestrado, UFSC, 2005.

[15] SILVA M. H. da. **Efeito da adição de sais eletrolíticos monovalentes na estrutura, forma e ordem orientacional dos agregados micelares da mistura binária amônio pentadecafluorooctanoato e água.** Tese Doutorado, 2008.

[16] ISOPO E. A. **Estudo do efeito da Adição do Sal Cloreto de Césio (CsCl) na Formação de Novas Estruturas no Sistema Binário, Amônio Pentadecafluorooctanoato/Água Deuterada ($\text{APFO/D}_2\text{O}$) em Amostra com Baixa Concentração de APFO.** Dissertação de Mestrado, UFSC, 2008.

[17] SILVA M. H. **Estudo da Influência dos Sais Cloreto de Potássio e Cloreto de Césio na Formação de Fases Líquido-Cristalinas Micelares da Mistura Binária e Amônio Pentadecafluorooctanoato/Água.** Dissertação de Mestrado, UFSC, 2001.

[18] PRIESTLEY, E. B. **Introduction to Liquid Crystals.** Plenum Press, New York, (1979)

[19] REIS, R.C. N. **Dissertação Mestrado – Síntese de Surfactantes Derivado da D-ribonolactona.** Juiz de Fora -2007

[20] CHANDRASEKHAR, S. **Liquid Crystals.** Cambridge University Press, Cambridge, (1980).

[21] <http://pt.wikipedia/wiki/surfactante>.

[22] PRATA, C.; MORA, N.; POLIDORI, A.; LACOMBE, J. M.; PUCCI, B. *Carbohydr. Res.*, 1999, 15, 321.

[23] SATGÉ, C.; GRANET, R.; VERNEUIL, B.; CHAPAVIER, Y.; KRAUSZ, P. *Carbohydr. Res.*, 2004, 339, 1243.

[24] SAITOH, T.; TANI, H.; KAMIDATE, T.; WATANABE, H. *Trends Anal. Chem.*, 1995, 14, 213.

[25] PELIZZETTI, E.; PRAMAURO, E. *Anal. Chim. Acta*, 1985, 1, 169.

[26] GUIDA V. **Thermodynamics and kinetics of vesicles formation processes.** *Advances in Colloid and Interface Science* 161 (2010) 77–88

[27] ISRAELACHVILI J.N, MITCHELL D.J, NINHAM B.W. **Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers.** *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2.* (72) 1976, 1525-1568.

[28] LASIC D.D. **Giant vesicles: a historical introduction.** In: **Luisi Pier Luigi, Walde Peter, editors. Giant vesicles, perspectives in supramolecular chemistry.** vol. 6. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd.; 2000.

[29] ISRAELACHVILI J. N, MITCHELL D. J, NINHAM B. W. *Biochimica et Biophysica Acta*, 470 (1977) 185-201.

[30] SCGOTA, S.; TCZAK O. Review - **Spontaneous formation of vesicles.** *Advances in Colloid and Interface Science* 121 (2006) 51-75, 2006.

[31] HUANG JB, ZHU BY, ZHAO GX, ZHANG ZY. *Langmuir* 1997;13:5759–61.

[32] EGELHAAF, S. U. **Kinetics of structural transitions in surfactant solutions.** *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 1998, 3:608-613.

[33] BUNNING, J. D. PhD **Thesis.** Leeds University; (1980).

- [34] AZÁROFF, L.V.; **Elements of X-ray Structure Determination.** Crystallography, McGraw-Hill, 1968.
- [35] BODEN, N., JACKSON, P. MCMULLEN, K., HOLMES, M.C. Chem. Phys. Lett.; 65,1979.
- [36] LIMA, F. R. R.; OURIQUES, G. R., SILVA, M. H. **Studies of vesicles formed spontaneously in the ammonium perfluorooctanoate/water/ammonium chloride ternary system.** (Referência interna) (2008).
- [37] MRESTANI, Y.; NEUBERT, R.; RUTTINGER, H. H. J. **Cromatogr.**, A 2000, 868, 317.
- [38] LARSON, R.G.; BEN-SHAUL, A.; ROUX, D. **The Strunctrure and Rheology of Complex Fluids.** University Press Oxford, N.Y., 1999.
- [39] OURIQUES, G.R., SANDER, R. B.; DIMITRIEV, V. **Micelle Shape Transformation in the Isotropic Phase of the Ammonium Perfluorooctanoate / Heavy Water Binary Mixture.** Langmuir,16,7900-7904, 2000.
- [40] JUNIOR, S. D., KUHNEN, C. A.; OURIQUES, G. R. **Theoretical Study of the Ammonium Perfluorooctanoato /Water system, Journal of Molecular Structure.** (Theochem) 617, 201-207, 2002.
- [41] GENNES, P.G. DE; PROST, J. **The Physics of Liquid Crystals.** Clarendon Press, Oxford, (1993).
- [42] JÁKLI A.; SAUPE A. **One and two-dimensional fluids : physical properties of smectic, lamellar, and columnar liquid crystals.** Taylor & Francis Group, LLC 2006.
- [43] COLLINGS, P. J.; HIRD, M. **Introduction to Liquid Crystals.** Ed. Taylor Francis; (1998).

[44] DHAMA, S.; MADHUSUDANA, N. V. The European Physical Journal E; 13, 401 (2004).

[45] FRANHM, J.; DIEKMANN, S.; HAASE, A.; BUNSENGES, B. Phys. Chem. 1980, 84, 566.

[46] LANGEVIN D.; BOUCHIAT M. A. **Anisotropy of the Turbidity of an Oriented Nematic Liquid Crystal**. Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'E. N. S., 24 Paris – France, 1975.

[47] CHATELAIN. P. Acta Cristallogr. 4 (1951) 453.

[48] DE GENNES. G. C. R., Hebd. Sian. Acad. Sci. 266B (1968) 15.

[49] FABER T. E. **Fluid dynamics for Physics**. Cambridge, 1995.

[50] DAVID A. D. **Liquid Crystals : Fundamentals Foreword**. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2002.

[51] KHOO, C.; NORMANDIN, R.; IEEE J., **Quantum Electron**. 21, 329 (1985).

[52] GEBHARD, S., **A Practical Approach to Rheology and Rheometry**. 2000 by Gebrueder HAAKE GmbH, D-76227 Karlsruhe, Dieselstrasse 4 Federal Republic of Germany.

[53] GAUZA LI.; WU, S. T. J. Appl. Phys.; 96, nº1, 19 (2004).

[54] WU, S. T. J. Appl. Phys.; 69, 2080 (1991).

[55] CULLITY B. D. **Elements of x-ray Diffraction**. Addison-Wesley, U.S.A., (1978).

[56] HOLMES M. C.; LEAVER M.S.; SMITH A.M. **Nematic and Disrupted Lamellar Phases in Cesium Pentadecafluorooctanoato H₂O: A Small Angle Scattering Study**. Langmuir 11,356-365,1994.

[57] AMARAL L. Q. **Estudo de cristal líquido liotrópico nemático (Tipo II) à temperatura ambiente e a baixa temperatura, tese de docência**. USP,1982.

- [58] ZAIWU Y. A.; JINGCHENG H. A.; HEINZ H. B. **A promising system of mixed single- and double-short-tailed PEO ether phosphate esters: Phase behavior and vesicle formation.** Journal of Colloid and Interface Science 302 (2006) 673–681.
- [59] SEIFERT. U.; LIPOWSKY. R., **Morphology of Vesicles.** Biosystems 1995 .
- [60] CEVC G.; RICHARDSEN H. **Lipid vesicles and membrane fusion,** Advanced Drug Delivery Reviews 38 (1999) 207–232
- [61] IRACHE J. M.; DURRER C.; PONCHEL G.; DUCHGNE D. **Determination of particle concentration in latexes by turbidimetry.** Laboratoire de Pharmacie Galénique et de Biopharmacie, Université Paris-Sud, 1993.